THERMISCHE UMLAGERUNGEN AN 1-ALLYLOXY- UND 1-PROPARGYLOXY-λ^5-PHOSPHORIN-DERIVATEN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt
dem Fachbereich Chemie
der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

GOTTFRIED WEIERSHÄUSER
aus Wehrshausen/Krs. Marburg

Marburg/Lahn 1977

1978

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

THERMISCHE UMLAGERUNGEN AN 1-ALLYLOXY- UND 1-PROPARGYLOXY-λ^5-PHOSPHORIN-DERIVATEN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt
dem Fachbereich Chemie
der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

GOTTFRIED WEIERSHÄUSER
aus Wehrshausen/Krs. Marburg

Marburg/Lahn 1977

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von dem Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn
als Dissertation angenommen am: 8.2.78
Tag der mündlichen Prüfung: 8. 2. 1978
Berichterstatter: Prof. Dr. K. Dimroth
Mitberichterstatter: Prof. Dr. G. Maier

Meiner Familie in Dankbarkeit!

Die vorliegende Dissertation entstand unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Karl Dimroth in der Zeit von März 1976 bis Dezember 1977.

Herrn Prof. Dr. Karl Dimroth danke ich herzlich für das überlassene Thema und seine freundliche Unterstützung bei der Anfertigung der Arbeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546006_0012

Inhaltsverzeichnis

		Seite
A	THEORETISCHER TEIL	
I	Einleitung und Problemstellung	1
II	1. Thermische Umlagerungen von 1-Methyl-2,4,6-triphenyl-1-propargyloxy-λ^5-phosphorin 14a	8
	2. Thermische Umlagerung von 4-[4-Fluorphenyl]-1-methyl-2,6-diphenyl-1-propargyloxy-λ^5-phosphorin 15a	9
	3. Thermische Umlagerung von 1-Methyl-2,4,6-triphenyl-1-[3-phenylpropargyloxy]-λ^5-phosphorin 16a	10
	4. Zusammenfassung der Ergebnisse zu den Studien der thermischen Umlagerung an Propargyloxy-λ^5-phosphorin-Derivaten	12
	5. Kinetische Messungen zur Propargylumlagerung	14
III	1. Thermische Umlagerung von 1-Crotyloxy-1-methyl-2,4,6-triphenyl-λ^5-phosphorin 17a und von 4-[4-Fluorphenyl]-1-methyl- 1-methylallyloxy -2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin 18a	16
	2. Kreuzungsexperiment	19
	3. Thermische Umlagerung von 1-Allyloxy-1-methyl-λ^5-phosphorinen mit elektronendonatorischen und elektronenakzeptorischen Resten in 4-Stellung am Phosphorinring	22
	4. Thermische Umlagerungen von 1-Allyloxy-4-alkyl (bzw. 4-aryl) -1-aryl-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorinen	26
IV	Kinetische Messungen der [3.5]-Allylumlagerung	29
	1. Reaktionsordnung	29
	2. Aktivierungsparameter	30
	3. Lösungsmittelabhängigkeit	31
	4. Zusatz eines Radikalfängers	33
	5. Substituenteneinflüsse	34
	6. Diskussion der kinetischen Messungen	36

Seite

V Zusammenfassung der Ergebnisse zu den Studien der thermischen Umlagerung von 1-Allyloxy-λ^5-phosphorinen 40

B EXPERIMENTELLER TEIL

I Vorbemerkungen 43

II Durchführung von kinetischen Messungen 44

III Darstellung der Pyryliumsalze 53

IV Darstellung der λ^3-Phosphorine 56

V Darstellung der λ^5-Phosphorine 57

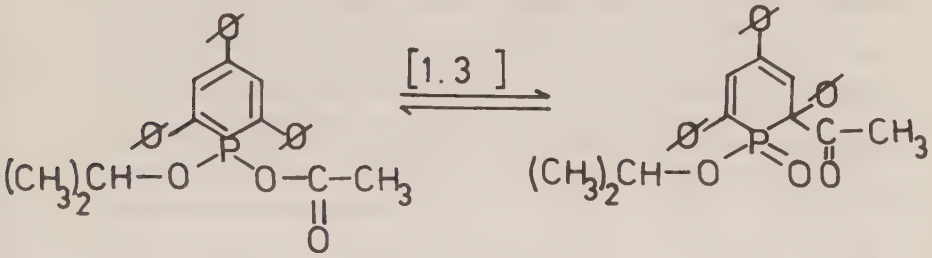
VI Beschreibung der erhaltenen Umlagerungsprodukte 64

VII Literaturverzeichnis 76

VIII Anhang

I EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Bei der Untersuchung der chemischen Eigenschaften der λ^5-Phosphorine beobachtete A. Hettche [1] eine thermische Umlagerung von 1-Acetoxy-λ^5-Phosphorin-Derivaten zu der 1-Oxo-6-acetyl-Verbindung, die später von M. Constenla [2] eingehend untersucht wurde. Das interessanteste an dieser, einer nicht katalysierten Fries'schen Verschiebung analogen [1.3]-sigmatropen Umlagerung ist ihre Reversibilität.

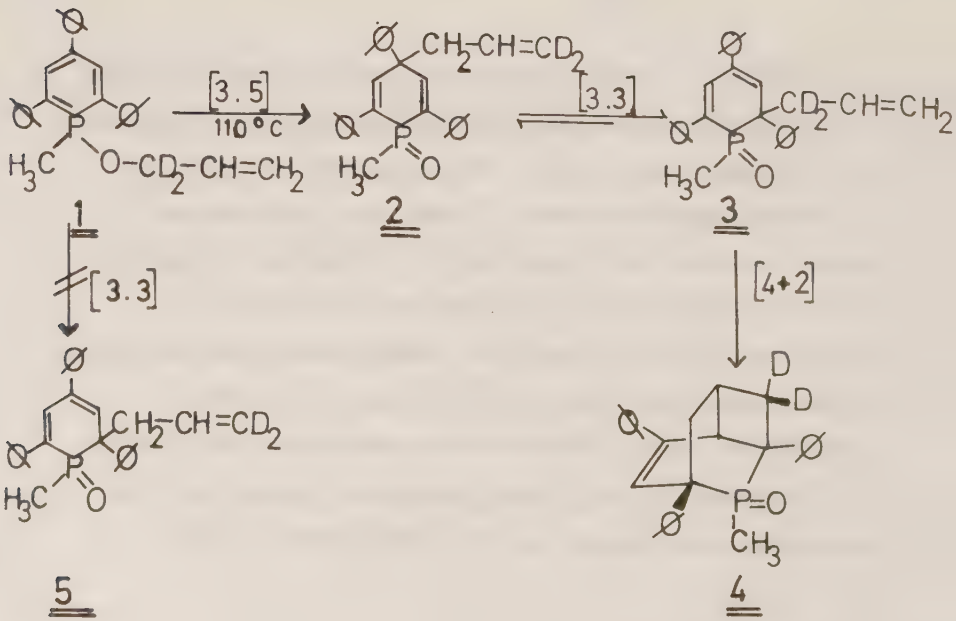


O. Schaffer [3] untersuchte später, ob auch eine der Claisenschen Allyl-phenylether analoge Umlagerung vom Typ der Hetero-Cope-Umlagerung bei λ^5-Phosphorinen stattfindet. Überraschend war, daß nicht die nach den Woodward-Hoffman-Regeln [4] erwartete [3.3]-Umlagerung, sondern eine bisher nicht beobachtete [3.5]-Umlagerung von 1 nach 2, stattfand. Dieser folgt dann, meist mit deutlich kleinerer Reaktionsgeschwindigkeit, soweit die ^{1}H-NMR-Messungen diese qualitative Aussage erlauben, eine reversible [3.3]-Umlagerung zu 3 und schließlich bei längerem Erhitzen eine intramolekulare Diels-Alder-[4 + 2]-Cycloaddition zu 4, dessen Konstitution in einem Falle auch durch Röntgenstrukturanalyse gesichert werden konnte [5]. Der

Verlauf dieser Umlagerung über die hier angegebenen Schritte konnte neben der Beobachtung durch ^{1}H-NMR-Spektren, der Isolierung und dem Einsatz der jeweiligen Umlagerungsprodukte und durch Isotopenmarkierung mit Deuterium im Allyl-Teil gesichert werden. Eine Reversibilität der ersten [3.5]-Umlagerung wurde nicht festgestellt.

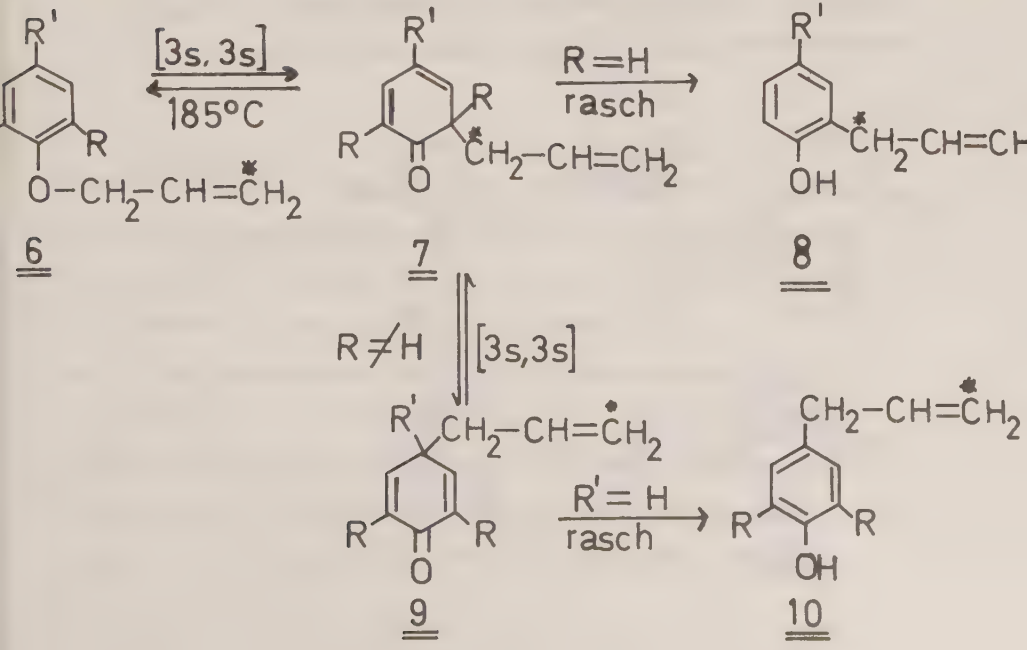
Ebenfalls irreversibel verläuft die Bildung des intramolekularen Diels-Alder-Produkts.

Der im ersten Schritt ungewöhnliche Verlauf der 1-Allyl-oxy-λ^5-Phosphorine, der den Regeln sigmatroper Verschiebungen widerspricht, forderte zu einem genauen Studium dieser Umlagerung heraus, zumal Claisen-Umlagerungen von Allyl-phenylethern sehr gründlich von zahlreichen Autoren untersucht worden sind und kein Beispiel bekanntgeworden ist, bei dem ein Abweichen von den Woodward-Hoffmann-Regeln gefunden wurde.



Auch bei der bekannten Claisen-Umlagerung von Allyl-phenylethern war aus einer 3 analogen Verbindung die Bildung eines intramolekularen [4 + 2]-Diels-Alder-Produktes als mögliche Zwischenverbindung angenommen worden [6]; allderdings konnte sie nicht unmittelbar isoliert werden.

Durch Arbeiten, vor allem von H. Schmid [7), 8)], ist der Verlauf der Umlagerung von Allyl-phenylethern umfassend aufgeklärt worden. Durch Kreuzungsexperimente [9)] war schon zuvor bewiesen worden, daß die Reaktion streng intramolekular verläuft. Kinetische Messungen führten zu dem Ergebnis, daß es sich um einen monomolekularen Prozeß erster Ordnung [10), 11)] handelt. Hierbei spricht die gefundene hohe negative Aktivierungsentropie für einen hochgeordneten cyclischen Übergangszustand. Durch Isotopenmarkierung mit radioaktivem ^{14}C war es möglich, den Verlauf der Reaktion in allen Teilschritten aufzuklären [12)]:



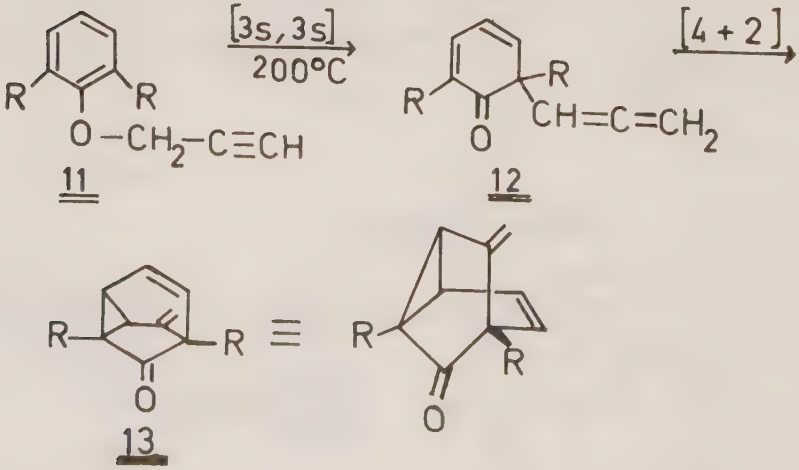
Beim Erhitzen des Ethers 6 entsteht zunächst durch eine [3s.3s] sigmatrope Verschiebung das ortho-Dienon 7, bei dem das markierte Kohlenstoffatom am Ring steht.

Für den Fall, daß R = H ist, tritt rasche Enolisierung zum ortho-Allylphenol ein.

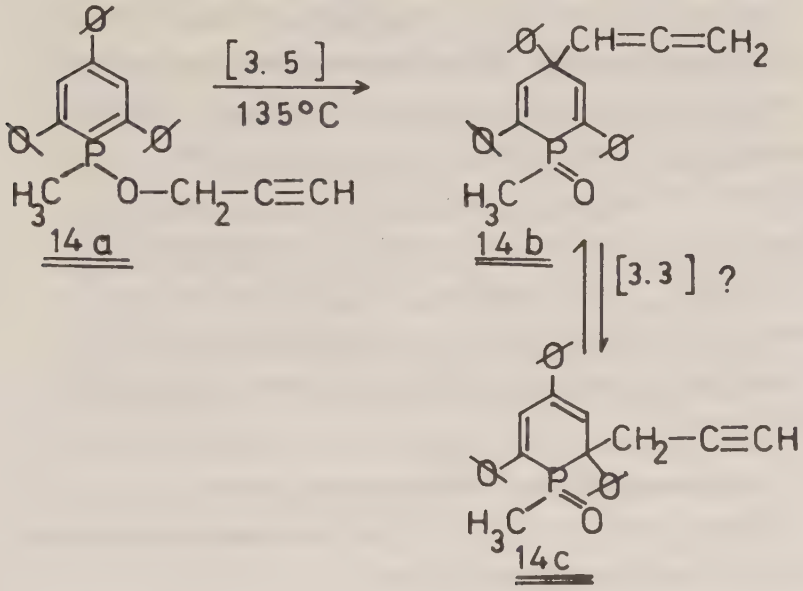
Ist hingegen R ≠ H, wandert der Allylrest wiederum nach [3s.3s] zum Teil an den Sauerstoff zurück, zum Teil in die para-Stellung. Das so gebildete para-Dienon 9 geht bei R' = H rasch in das para-Allylphenol 10 über Falls R und R' von H verschieden sind, werden alle sigmatropen Verschiebungen reversibel und es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen 6, 7 und 9 aus, wobei 6 überwiegt.

Eng verwandt mit den thermischen Umlagerungen von Allyl-phenyl-ethern sind die der Phenyl-propargylether [13].

Sind die ortho-Stellungen bei dem Phenyl-propargylether 11 durch Alkylgruppen blockiert, ist also kein leicht ablösbares H-Atom vorhanden, so bildet sich aus dem ortho-Allenyl-dienon 12 in einer intramolekularen [4 + 2]-Diels-Alder-Addition der Tricyclus 13 [14].



Auch hier hat bereits O. Schaffer [15] erste orientierende Versuche über eine Umlagerung von 1-Propargyloxy-λ^5-phosphorinen durchgeführt. Er fand, daß ebenso wie bei den Phenyl-propargylethern auch in der Phosphorinreihe die Umlagerung des Propargylrestes höhere Temperaturen als die des Allylrestes erfordert.



Außerdem tritt auch hier - im Gegensatz zu der Umlagerung von Phenyl-propargylethern - primär wiederum eine [3.5]-Wanderung des Propargylrestes ein. Sie wird beobachtet, wenn man 1-Methyl-1-propargyloxy-2,4,6-triphenyl-λ^5-phosphorin 14a in siedendem Xylol auf 135 °C erhitzt. Eine Rückumlagerung zum λ^5-Phosphorin-Derivat läßt sich nicht feststellen. Der nächste Reaktionsschritt, die [3.3]-Umlagerung von 14b zu 14c, erfolgt erst beim Erhitzen auf 160 °C, wie aus der Beobachtung der ^{1}H-NMR-Spektren geschlossen wurde. Die Umlagerung führt zu einem Gleichgewicht zwischen den Komponenten 14b und 14c,

in dem diese etwa in gleicher Menge vorliegen.

Ich habe versucht, diese vorläufigen Ergebnisse nachzuarbeiten und die nach den ^{1}H-NMR-Spektren zu erwartenden Verbindungen in präparativem Maßstab rein zu gewinnen. Dieses ist nur teilweise gelungen.

Der Hauptteil dieser Arbeit ist daher dem Studium der thermischen Allylumlagerung gewidmet. Die erforderlichen Ausgangsverbindungen wurden über die aus den Pyryliumsalzen zugänglichen λ^3-Phosphorine hergestellt, die dann in Gegenwart von Allylalkohol oder dessen Derivaten entweder nach O. Schaffer [16] mit Aryldiazoniumtetrafluoroboraten in die 1-Allyloxy-1-aryl-λ^5-phosphorine oder nach P. Kieselack [17] mit Diazomethan in die 1-Allyloxy-1-methyl-λ^5-phosphorine übergeführt wurden. Um den Reaktionsmechanismus der Umlagerungen zu studieren, habe ich die folgenden Untersuchungen durchgeführt:

1. Es wurde geprüft, wie λ^5-Phosphorine mit Substituenten im Allyloxyrest die Umlagerung hinsichtlich ihres strukturellen Verlaufs und ihrer Geschwindigkeit beeinflussen, d. h. ob sie sich im Prinzip analog zu den Allyloxy-λ^5-phosphorinen selbst verhalten.
2. Durch ein Kreuzungsexperiment mit zwei doppelt markierten, sich etwa gleich schnell umlagernden λ^5-Phosphorin-Derivaten wurde sicherzustellen versucht, ob die Umlagerung inter- oder intramolekular verläuft.
3. Durch den Einbau elektronendonatorischer bzw. acceptorischer Substituenten
   a) an den Arylrest am C-4 des Phosphorinringes
   b) an den am Phosphoratom neben dem Allyloxyrest befindlichen zweiten Substituenten

habe ich geprüft, ob und in welcher Weise diese Substitution den Verlauf und die Geschwindigkeit der Umlagerung beeinflussen.

4. Mittels kinetischer Messungen wurde versucht

   a) die Reaktionsordnung festzulegen

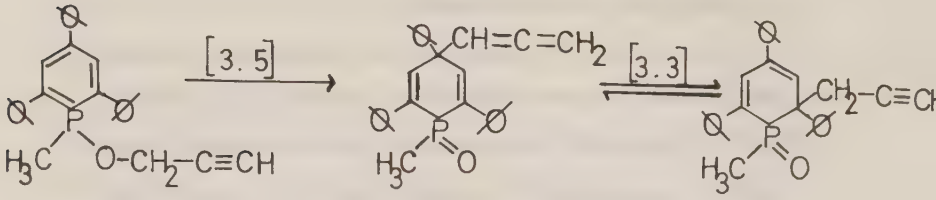
   b) einen Einfluß von Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten festzustellen.

   c) aus der Messung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der unter 3b) angegebenen λ^5-Phosphorinderivate einen Einblick über die Struktut des Übergangszustandes im geschwindigkeits-bestimmenden Schritt der Reaktion zu erhalten.

   d) aus der Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen die Aktivierungsparameter zu ermitteln, wobei vor allem aus der Aktivierungsentropie eine Aussage über den Ordnungsgrad des Übergangszustandes erhalten werden sollte.

   e) durch den Zusatz eines Radikalfängers wie Hydrochinon einen möglichen Hinweis zu erhalten, ob die Umlagerung über Radikale verläuft.

II.1. Thermische Umlagerungen von 1-Methyl-2,4,6-triphenyl-1-propargyl-oxy-λ^5-phosphorin 14a



14a 14b 14c

Die in der Einleitung beschriebenen Vorversuche von Schaffer [15] habe ich nachgearbeitet und konnte ihre an Hand von ^{1}H-NMR-Spektren gewonnenen Ergebnisse voll bestätigen.

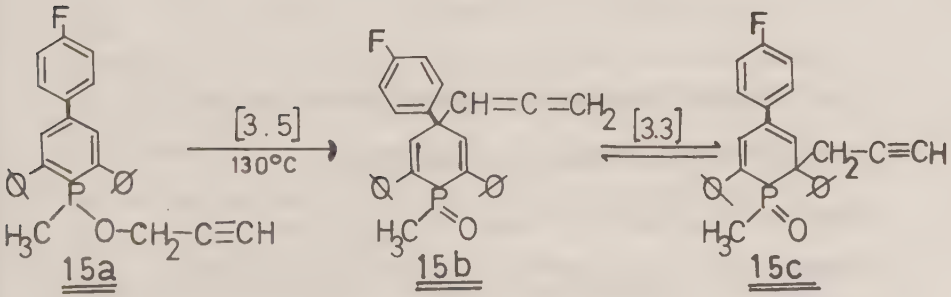
Sodann wurde das Allen 14b präparativ durch Umlagerung von 14a in siedendem Xylol rein dargestellt. Wie ein analytischer Vorversuch zeigte, bei dem eine Probe reines 14b in Toluol-d_8 luftfrei in ein NMR-Röhrchen eingeschmolzen und unter Lichtausschluß in einem Ölbad auf 185 °C erhitzt wurde, entsteht in der Tat ein Gemisch zweier Verbindungen, das nach dem ^{1}H-NMR-Spektrum aus den Verbindungen 14b und 14c besteht.

Längeres Erhitzen führt zu keiner vollständigen Umlagerung von 14b nach 14c, da sich ein Gleichgewicht zwischen diesen Komponenten einstellt.

Mein Ziel war nun die präparative Gewinnung des reinen 2-Propargyl-Derivats 14c aus dem Reaktionsgemisch, um das Gleichgewicht auch von

dieser Seite aus einstellen zu können. Hierzu habe ich die als die am besten bewährte Methode, die präparative Dünnschichtchromatographie mit Kieselgel versucht. Es zeigte sich aber, daß sich lediglich das verhältnismäßig stabile Allen-Derivat 14b isolieren läßt, während 14c sich zu einer größeren Zahl weiterer Verbindungen zersetzt, die nicht in ausreichender Menge isoliert und charakterisiert werden konnten. Auch Versuche, durch Silbersalzfällung ein schwerlösliches Silberacetylid aus dem Reaktionsgemisch abzuscheiden, brachten keinen Erfolg.

II.2. Thermische Umlagerung von 4-[4-Fluorphenyl]-1-methyl-2,6-diphenyl-1-propargyloxy-λ^5-phosphorin



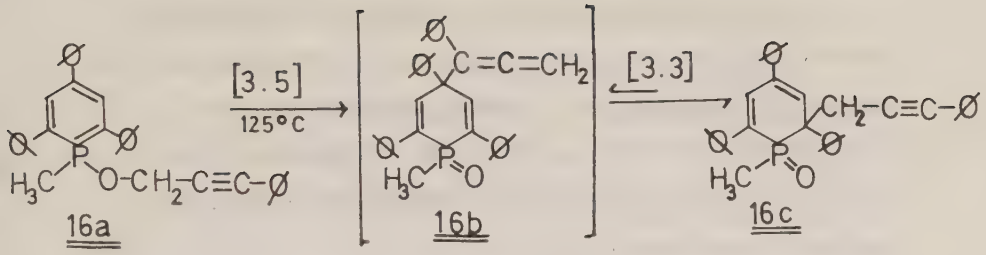
Da sich bei anderen Versuchen gezeigt hatte, daß sich eine Substitution des Phenylrestes an C-4 durch einen 4'-Fluorphenylrest günstig auf die Kristallisationsfähigkeit und die Stabilität einiger Zwischen-

produkte auswirkt, habe ich die analogen Versuche zu der Verbindung 14a mit dem 4-[4-Fluorphenyl]-1-propargyloxy-Derivat 15a wiederholt. Die Ergebnisse waren die gleichen wie bei der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Verbindung 14a. In einem präparativen Ansatz konnte ich das Allen 15b durch Erhitzen von 15a in siedendem Xylol kristallisiert erhalten und durch seine weiteren analytischen und spektroskopischen Daten charakterisieren.

Bei höherem Erhitzen in 1,2-Dichlorbenzol entstehen dann, wie auch im vorangegangenen Versuch aufgrund des ^{1}H-NMR-Spektrums festgestellt werden konnte, 15b und 15c nebeneinander. Aber auch hier schlugen die Versuche fehl, durch Dünnschichtchromatographie oder Silbersalzfällung das Acetylen-Derivat 15c zu isolieren. Der gesamte Ablauf der Umlagerungsreaktion unterscheidet sich somit nicht von dem der vorher beschriebenen nicht fluorierten Verbindung 14a .

II.3. Thermische Umlagerung von 1-Methyl-2,4,6-triphenyl-1-[3-phenylpropargyloxy]- λ^5-phosphorin 16a

Wesentlich andere Ergebnisse erhielt ich jedoch, als ich das 3-Phenylpropargyloxy- λ^5-phosphorin 16a thermisch umzulagern versuchte.



Bereits beim Erhitzen auf 125 °C, also bei etwas niedriger Temperatur als bei 14a und 15a, ändert sich das ^{1}H-NMR-Spektrum von 16a in Toluol-d_8. Nach zweistündigem Erhitzen sind die Signale der Ausgangsverbindung beinahe vollständig verschwunden.

Um die Struktur der Reaktionsprodukte zu bestimmen, wurden in einem präparativen Ansatz 800 mg der Verbindung 16a in siedendem Xylol 1,5 Stunden unter Licht- und Sauerstoffausschluß erhitzt. Dabei wurden laufend Proben entnommen und auf DC-Kärtchen mit Kieselgel bei verschiedenen Laufmittelgemischen chromatographiert. Als bestes Mittel erwies sich: Benzol / Essigester / Cyclohexan / Chloroform: 3/3/1/2. Es zeigten sich unterhalb des Ausgangsprodukts auf dem Kärtchen mehrere Zonen und Flecke, die auf eine nicht einheitliche Reaktion hindeuten.

Aus dem gesamten Ansatz konnte ich nach mehrmaligem Reinigen über Kieselgel-Dünnschichtplatten 260 mg = 33 % einer Substanz isolieren, die beim Aufnehmen in wenig Aceton und vorsichtigem

Versetzen mit Petrolether / Cyclohexan-Gemisch langsam kristallisierte und analysenrein erhalten wurde. Nach den spektroskopischen Daten kommt ihr die Struktur 16c zu.

Mit den bisherigen Kenntnissen zur thermischen Propargylumlagerung von λ^5-Phosphorin-Derivaten sollte die Verbindung 16c durch eine [3s.3s]-sigmatrope Umlagerung der zuvor gebildeten Allenverbindung 16b entstehen. Damit müßte sich wegen der Reversibilität einer solchen sigmatropen Verschiebung aber auch 16b aus der Propargylverbindung 16c darstellen lassen.

Erhitzt man eine Probe 16c in siedendem Xylol unter N_2-Atmosphäre und Lichtausschluß, so läßt sich auf DC-Kärtchen, die zur Kontrolle des Reaktionsablaufs eingesetzt wurden, jedoch kein Entstehen neuer Verbindungen beobachten.

Aus der instabilen, nicht kristallinen Ausgangsverbindung 16a wird bei der thermischen Umlagerung im Gegensatz zu 14a und 15a hier nicht das Allen 16b, sondern 16c als stabilstes Umlagerungsprodukt gebildet.

II.4. Zusammenfassung der Ergebnisse zu den Studien der thermischen Umlagerung an Propargyloxy-λ^5-Phosphorin-Derivaten

a) Die thermische Umlagerung der λ^5-Phosphorin-Derivate 14a und 15a führt in Bestätigung der Untersuchungen von O. Schaffer [15] zunächst mit einer [3.5]-Umlagerung zu den Allenen 14b und 15b,

wobei die Reaktion bei Temperaturen ab 128 °C einsetzt.

b) Im Falle der Allene 14b und 15b findet bei Erhitzen auf Temperaturen ab 150 °C eine [3s.3s]-sigmatrope Verschiebung des Allenylrests zu den 2-Propargylderivaten 14c und 15c statt, die bis zur Einstellung eines Gleichgewichts, einmal zwischen 14b und 14c, zum anderen zwischen 15b und 15c abläuft. Dieses Ergebnis kann aus den ^{1}H-NMR-spektroskopischen Befunden geschlossen werden.

c) Eine präparative Isolierung der Verbindungen 14c und 15c gelang jedoch nicht.

d) Das λ^5-Phosphorin-Derivat 16a erleidet schon bei 125 °C eine thermische Umlagerung. Sie führt jedoch nicht zu einem einheitlichen Produkt. Nimmt man an, daß in Analogie zur Umlagerung von 14a und 15a primär das Allen-Derivat 16b gebildet wird, so entzieht es sich offenbar deshalb dem Nachweis und der Isolierung, weil die sterische Wechselwirkung der beiden Phenylgruppen am Allen-Kohlenstoffatom C-1' und am C-4 des Phosphacyclohexadien-Derivats 16b so groß ist, daß sich die erwartete Verbindung 16b gar nicht bildet oder sehr schnell bei 125 °C weiter im Sinne einer [3.3]-Umlagerung in das 2-[3-Phenyl-propargyl]-Derivat 16c übergeht.

Im Gegensatz zu den Umlagerungsprodukten 14c und 15c konnte die Verbindung 16c kristallin und analysenrein erhalten werden.

II.5. Kinetische Messungen zur Propargylumlagerung

Zur weiteren Aufklärung und Charakterisierung der [3.5]-Propargylumlagerung habe ich an einem der Propargyloxy- λ^5-phosphorine, dem 4-[4-Fluorphenyl]-1-methyl-2,6-diphenyl-1-propargyloxy- λ^5-phosphorin 15a ^{1}H-NMR-kinetische Messungen durchgeführt. Dabei habe ich die Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung 15a → 15b bei fünf verschiedenen Temperaturen im Bereich 128 - 154 °C bestimmt.

Da die Umlagerung im ersten Schritt, der [3.5]-Umlagerung von 15a nach 15b irreversibel verläuft, wurde die Abnahme des charakteristischen Dublett-Signals der CH_3-Gruppe am Phosphoratom bei δ = 1,1 ppm in der Ausgangsverbindung gegenüber dem Entstehen an umgelagerten Produkten mit der P-CH_3-Gruppe bei höherem Feld durch quantitative Auswertung der NMR-Integrale verfolgt.

Trägt man die Abnahme der Konzentration an Ausgangsprodukt logarithmisch gegen die Zeit als Abszissenwert auf, erhält man in guter Korrelation Geraden. Damit wird die integrierte Geschwindigkeitsgleichung für eine Reaktion erster Ordnung erfüllt.

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c \quad ; \quad \ln \frac{c_o}{c} = k_1 t$$

Die [3.5]-Propargylumlagerung von 15a ⟶ 15b verläuft somit nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die Steigungen der

Geraden stellen die Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung dar, für die ich folgende Werte erhielt.

T (^{o}C)	128	138	144	149	154
T (K)	401,2	411,2	417,2	422,2	427,2
k $\left[10^{-4}\cdot \mathrm{sec}^{-1}\right]$	0,74	1,29	2,5	3,5	4,64

Für die Bestimmung der Aktivierungsparameter wurde die Gleichung von Eyring verwendet. Diese läßt sich beschreiben durch [18]:

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{k_B}{h} - \frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}$$

$$= \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} - \frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT}$$

$$\ln \frac{k}{T} = f\left(\frac{1}{T}\right) = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} - \frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT}$$

Trägt man die fünf Werte von $\ln \frac{k}{T}$ gegen die reziproke Temperatur auf, so erhält man eine Gerade, deren Steigung

$\tan \phi = -\frac{\Delta H^{\ddagger}}{R}$ ist. Damit ergibt sich: $-\Delta H^{\ddagger} = R \times \tan \phi$

Numerisch wurde erhalten. $\Delta H^{\ddagger}$ = 24,4 kcal/mol $\pm$ 1,7.

Durch Einsetzen dieses Wertes wurde für die Aktivierungsentropie bei einer Temperatur von 138 ^{o}C bzw. 411,2 K erhalten:

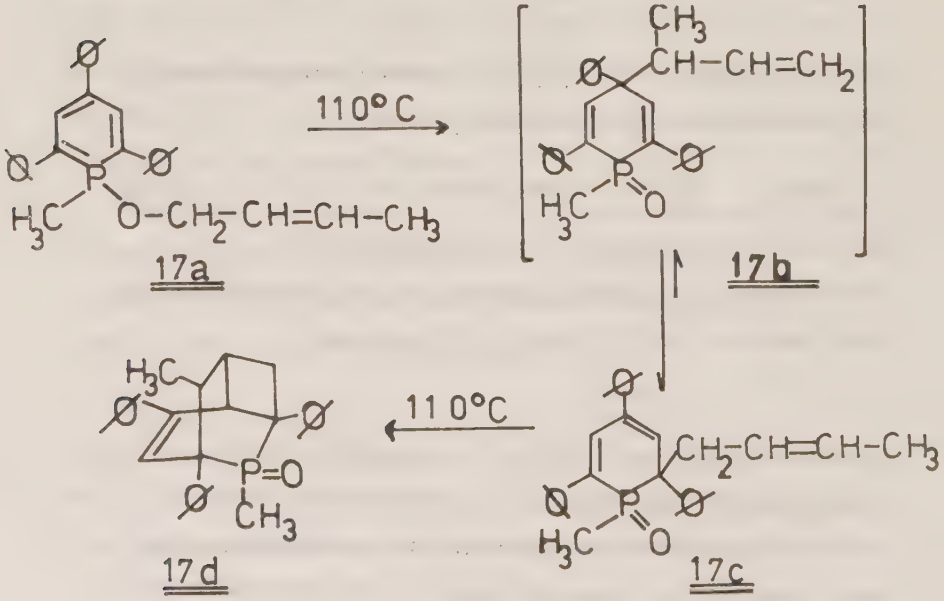
$\Delta S^{\ddagger} = -17,6$ eU $\pm$ 1,3

Dieser hohe negative Wert für die Aktivierungsentropie weist auf einen hochgeordneten Übergangszustand hin, bei dem man sich eine etwa gleichzeitig erfolgende Bindungslösung und -neubildung vorstellen kann. Dieses Ergebnis, sowie der Befund, daß die Umlagerungsreaktion

'ster Ordnung verläuft, beweisen somit den intramolekularen Ablauf der Reaktion.

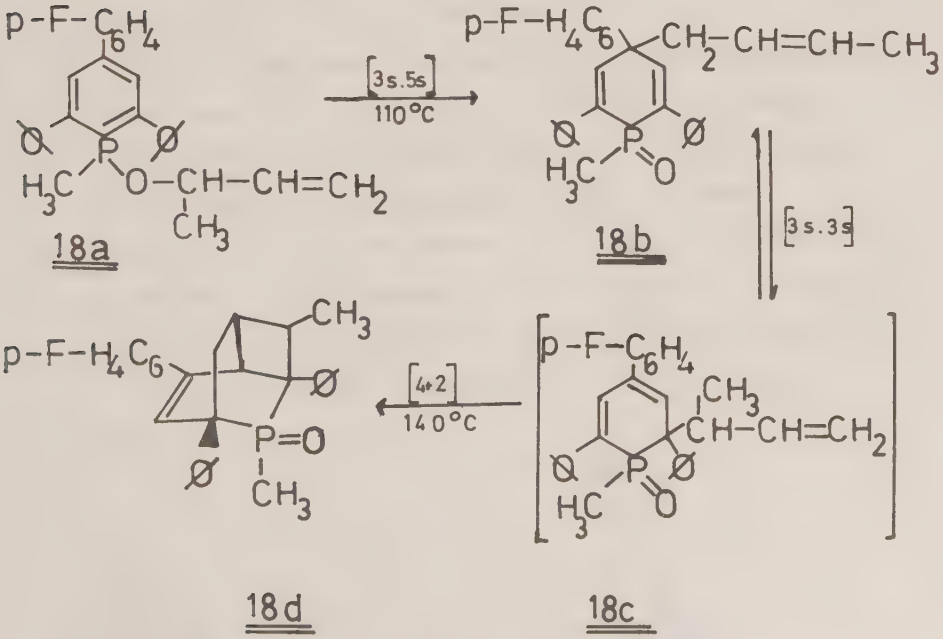
III.1. Thermische Umlagerung von 1-Crotyloxy-1-methyl-2,4,6-triphenyl-λ^5-phosphorin 17a und von 4-[4-Fluorphenyl]-1-methyl-[1-methylallyloxy]-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin 18a

Nimmt man einen gleichartigen Verlauf der thermischen Umlagerung im Primärschritt als [3.5]-Wanderung an, so sollte aus 17a zunächst die 4-substituierte Verbindung 17b, sodann durch [3.3]-Verschiebung 17c und schließlich das intramolekulare Cycloadditionsprodukt 17d entstehen.



Es gelang mir jedoch nicht, die Verbindung 17b zu isolieren. Auch bei Unterbrechung der Thermolyse nach 90 Minuten bei 110 °C ließ sich nur entstandenes 17c isolieren und identifizieren. Bei längerem Erhitzen entsteht wiederum irreversibel 17d. Dieses Ergebnis ist wohl nur so zu deuten, daß aus sterischen Gründen 17b so instabil wird, daß es sich rasch in 17c umlagert.

Substituiert man dagegen die Allyloxyseitenkette im λ^5-Phosphorin-Derivat nicht am C-3', sondern an C-1', geht man also von der Verbindung 18a aus, so verhält diese sich ganz anders: Eine im NMR-Röhrchen abgeschmolzene Probe 18a in Toluol-d_8 als Lösungsmittel lagert sich bei 110 °C schneller als 17a um, wobei nur die Verbindung 18b entsteht. Auch bei längerem Erhitzen bleibt bei dieser Temperatur die Reaktion auf dieser Stufe stehen.



Weitere Umlagerungsprodukte bilden sich erst bei Erhitzen auf höhere Temperaturen: Bei 140 °C entsteht langsam, mit 18c als im ^{1}H-NMR-Spektrum nicht erkennbarer Zwischenstufe, das entsprechende Diels-Alder-Produkt 18d. Es konnte präparativ gewonnen und identifiziert werden. Da 18d nur aus 18c entstehen kann, scheint mir der Beweis erbracht zu sein, daß 18c intermediär als Zwischenstufe gebildet wird.

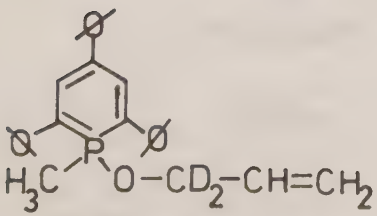
Von 17d und 18d wurden keine Röntgenstrukturanalysen angefertigt. Ein Vergleich der ^{1}H-NMR-Spektren mit dem von Schaffer isolierten Diels-Alder-Produkt 1d, dessen Struktur eindeutig durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt worden war, zeigen jedoch, daß es bei 17d und 18d um analoge Verbindungen zu 1d handeln muß. (Physikalische Daten: siehe Experimenteller Teil).

III.2. Kreuzungsexperiment

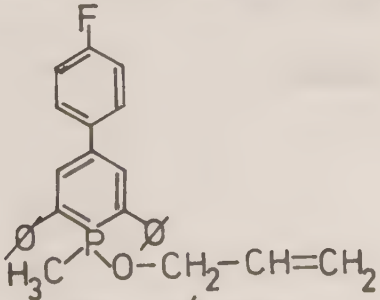
Für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus der [3.5]-Allylwanderung vom O-Atom am Phosphoratom des λ^5-Phosphorin-Derivats 1a D an das C-Atom 4 im 1-Oxophosphacyclohexadien-Derivat 1b D ist die Frage, ob die Reaktion intramolekular oder intermolekular verläuft, von grundlegender Bedeutung.

Die Tatsache, daß O. Schaffer [3] aus dem C-1' der Allylgruppe bisdeuterierten 1-Allyloxy-λ^5-phosphorin Derivat 1a D beim Erhitzen in Toluol-d_8 nur das einheitliche, ausschließlich an C-3' des Allylrestes bisdeuterierte 1-Oxo-4-allylphosphacyclohexadien-Derivat 1b D als Primärprodukt erhielt, sprach bereits für eine intramolekular ablaufende Umlagerungsreaktion. In die gleiche Richtung geht auch der Befund, daß die Geschwindigkeit der Umlagerung unabhängig von der Konzentration der Ausgangsverbindung ist.

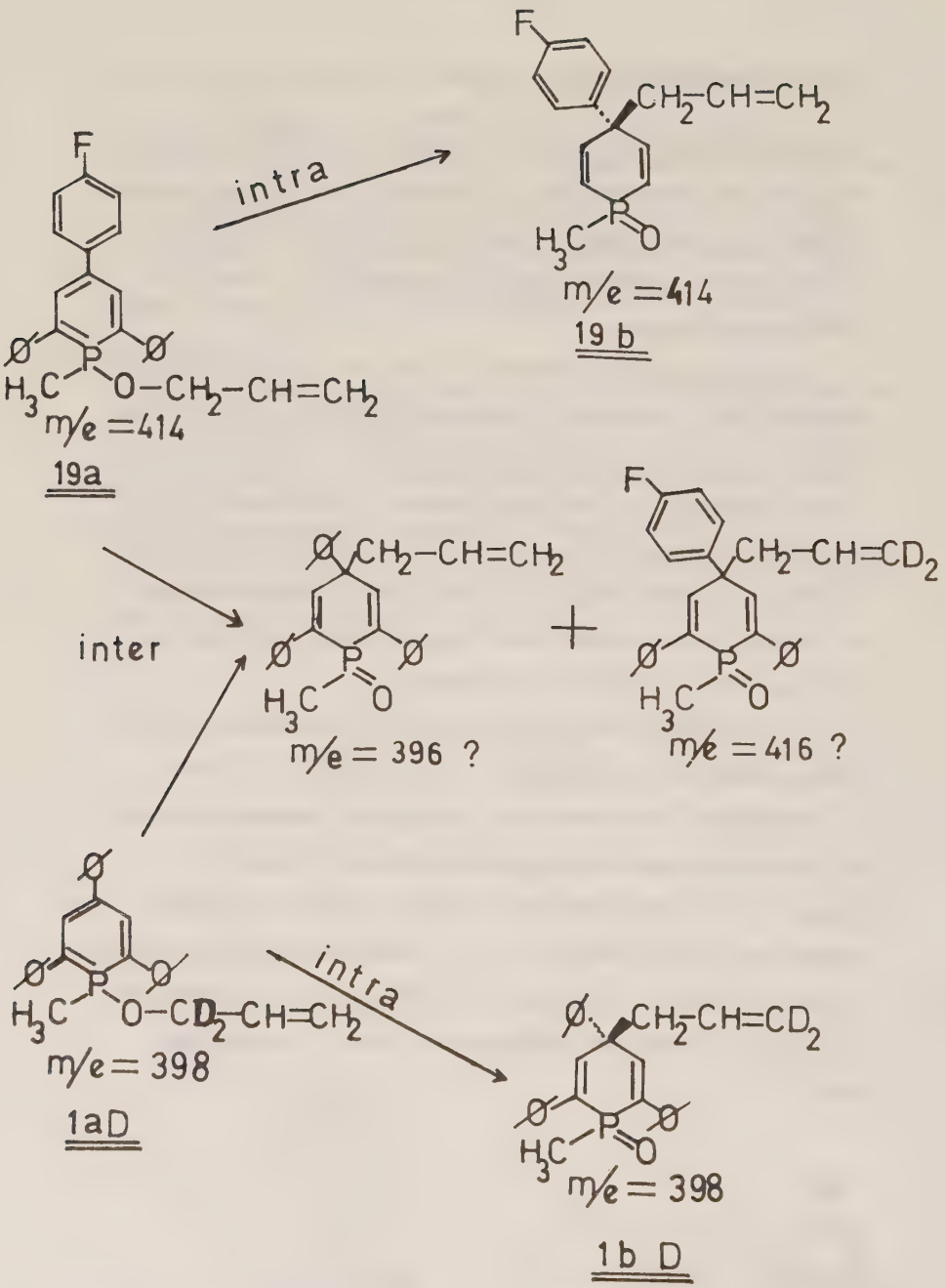
Trotz dieser klaren Ergebnisse schien es wünschenswert noch ein Kreuzungsexperiment durchzuführen. Hierzu habe ich zwei jeweils in verschiedener Weise markierte 1-Allyloxy-λ^5-phosphorin-Derivate mit etwa gleichgroßer Umlagerungsgeschwindigkeit zusammen in Toluol-d_8 gelöst und im NMR-Rohr auf 100 °C erhitzt. Ich wählte hierfür das an der Allylgruppe an C-1' bisdeuterierte λ^5-Phosphorin-Derivat 1a D und das λ^5-Phosphorin-Derivat 19a, das die Markierung in Form eines Fluoratoms am Phenylrest an C-4 in C-4'-Stellung trug.



1a D m/e = 398



19a m/e = 414


F
intra
CH2-CH=CH2
H3C
O
m/e =414
19 b
O-CH2-CH=CH2
m/e =414
19a
inter
CH2-CH=CH2
m/e = 396 ?
CH2-CH=CD2
m/e =416 ?
O-CD2-CH=CH2
m/e = 398
1aD
intra
CH2-CH=CD2
m/e = 398
1b D

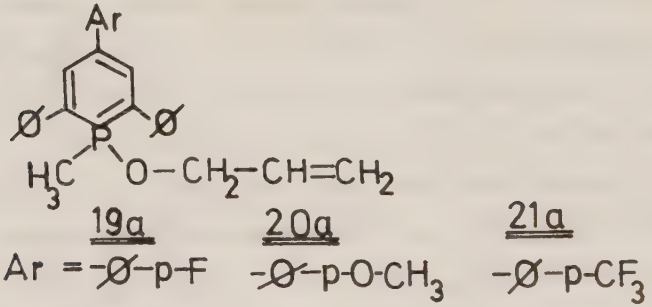
Wie durch gesonderte Versuche nachgewiesen wurde, lagern beide Verbindungen etwa gleich schnell in der schon beschriebenen Weise durch Wanderung der Allylgruppe in ihre jeweiligen Folgeprodukte um. Zur Feststellung, ob zwischen den beiden Molekülen 1a D und 19a ein Austausch des wandernden Restes - des durch 2D-Atome markierten bzw. nicht markierten Allylrestes - eintritt, eignet sich die massenspektroskopische Untersuchung: Während bei einer intramolekularen Umlagerung nur die höchsten m/e - peaks der Ausgangssubstanzen 398 und 414 auftreten dürften, müßte bei einem intermolekularen Austausch auch die m/e - peaks 396 und 416 gefunden werden.

Das Experiment wurde in der Weise durchgeführt, daß die beiden λ^5-Phosphorine 1a D und 19a im molaren Verhältnis 1:1 in einem NMR-Röhrchen in Toluol-d_8 gelöst, entgast, abgeschmolzen und auf 105 °C im Ölbad unter Lichtausschluß erhitzt wurden. Nach einer Stunde wurde die Reaktion abgebrochen, so daß neben den Ausgangsprodukten bereits genügend Umlagerungsprodukte entstanden waren. Diese wurden durch präparative Dünnschichtchromatographie von den Ausgangsverbindungen abgetrennt und im Massenspektrometer vermessen. Hierbei konnten nur die M^+-peaks 398 und 414, jedoch nicht die von 396 und 416 gefunden werden.

Mit diesem Ergebnis ist der intramolekulare Ablauf der Umlagerungsreaktion als eindeutig gesichert zu sehen.

III.3. Thermische Umlagerung von 1-Allyloxy-1-methyl-λ^5-phosphorinen mit elektronendonatorischen und elektronenakzeptorischen Resten in 4-Stellung am Phosphorinring

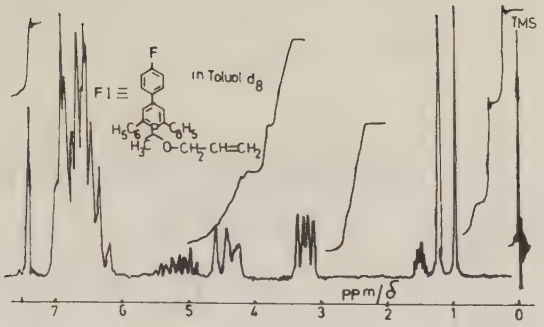
Thermische Umlagerung von 19a, 20a, 21a.



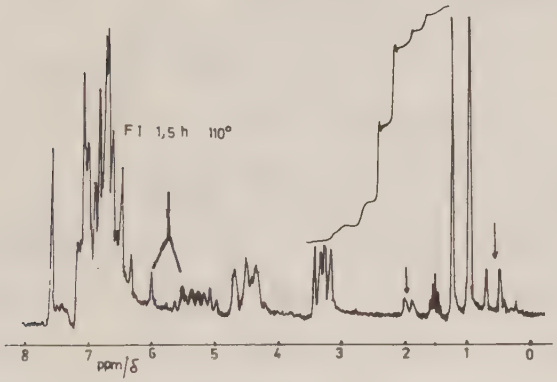
19a 20a 21a

Ar = -Ø-p-F -Ø-p-O-CH_3 -Ø-p-CF_3

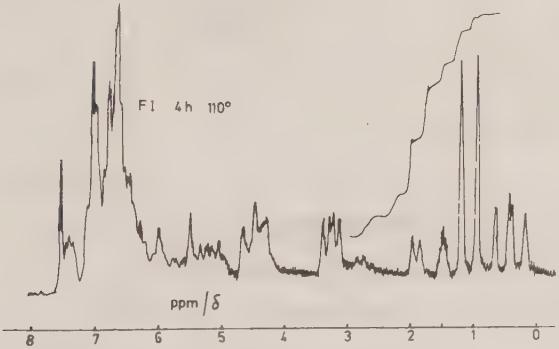
Die folgenden Untersuchungen galten der Frage, ob und in welcher Weise ein Substituent am Phosphorinring mit einem elektronenanziehenden bzw. einem elektronenabgebenden Rest die Geschwindigkeit der Umlagerung beeinflußt. Um alle sterischen Einflüsse auszuschalten, wurden λ^5-Phosphorin-Derivate synthetisiert, in denen der Phenylrest an C-4, der erfahrungsgemäß die stärksten elektronische Wirkung auf das λ^5-Phosphorinsystem ausübt, in 4'-Stellung einerseits durch eine CF_3-Gruppe und ein F-Atom andererseits durch eine OCH_3-Gruppe substituiert ist. Alle Versuche wurden in analoger Weise ausgeführt, indem je 50 - 80 mg der λ^5-Phosphorin-Derivate in 0,5 ml Toluol-d_8 gelöst und nach Entgasen unter Lichtausschluß in NMR-Röhrchen auf 110 °C erhitzt und ^{1}H-NMR-spektroskopisch untersucht wurden. Von Zeit zu Zeit wurde die Reaktion durch Abkühlen unterbrochen und das Spektrum aufgenommen. Als Beispiel sei der Verlauf der Umlagerungsreaktion bei 19a abgebildet.



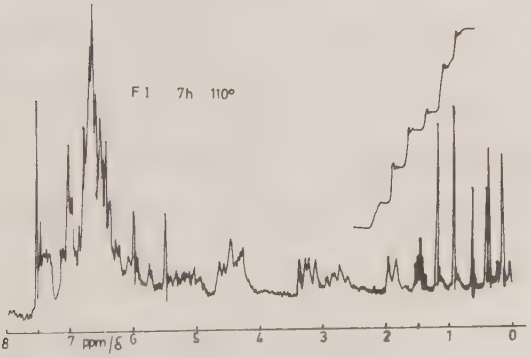
Verbindung 19a in Toluol-d_8



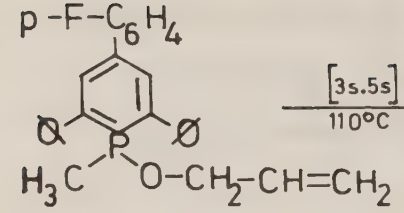
19a
1,5 Std. erhitzt



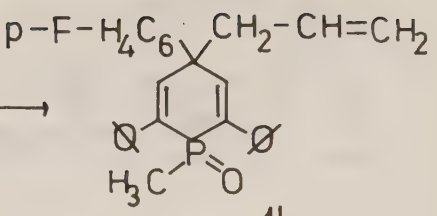
19a
4 Std. erhitzt



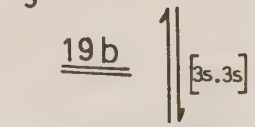
19a
7 Std. erhitzt

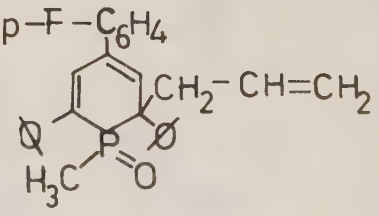


19a

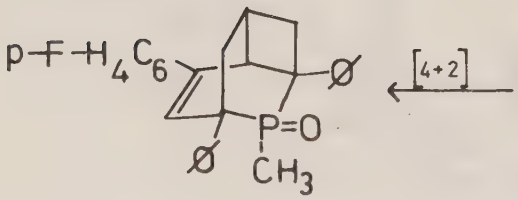


19b





19c



19d

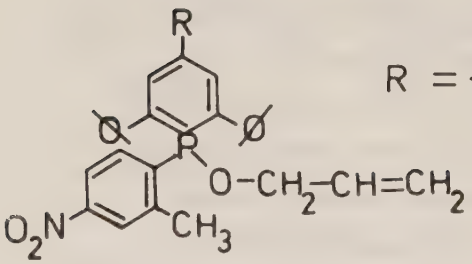
Deutlich erkennbar ist vor allem das neu entstehende Dublett der CH_3-Gruppe am Phosphoratom zwischen δ = 0 und 1 ppm mit $^3J_{P-H}$ = 15 Hz, das dem primären Umlagerungsprodukt 19b zukommt. Bei längerem Erhitzen bildet sich dann ein zweites, bei noch höherem Magnetfeld liegendes Dublett der P-CH_3-Gruppe mit gleicher Kopplungskonstante aus, das der nachfolgenden [3.3.] -Umlagerung von 19b zum 2-Allylderivat 19c zuzuschreiben ist. Gleichzeitig nimmt die Intensität des ursprünglichen Dubletts der P-CH_3-Gruppe des λ^5-Phosphorin-Derivates 19a bei δ = 1,1 ppm ab. Weiterhin beobachtet

man das Entstehen des Signals der CH_2 - Gruppe der Allylgruppe an C-4 als breites Dublett bei δ = 1,9 ppm, dem ein Multiplett bei δ = 2,8 ppm in der Verbindung 19c entspricht. Zusätzlich zum primär entstehenden Dublett der symmetrischen H- Atome an C-3 und C-5 bei δ = 5,8 ppm der Verbindung 19 b bilden sich bei längerem Erhitzen von 19a die Signale der H-Atome an C-3 und C-5 der unsymmetrischen Verbindung 19c zwischen δ = 5,8 und 6,3 ppm aus.

Zur Kontrolle wurden die Umlagerungsprodukte soweit wie möglich durch präparative Dünnschichtchromatographie abgetrennt und rein dargestellt. Da sie stärker polar als die Ausgangsprodukte sind, haben sie kleinere R_f-Werte. Bei 19 und 20 hat sich ein Laufmittelgemisch von Essigester / Chloroform / Aceton: 3/3/1, bei 21 ein Gemisch aus Chloroform / Aceton / Petrolether (60/70) / Benzol: 3/1/2/1 am besten bewährt.

Da die Gleichgewichtslage zwischen den 4- und 2-Allyl-phosphacyclohexadien-Derivaten sehr unterschiedlich ist, mußte auf die Isolierung des meist nur in sehr geringen Mengen auftretenden Isomeren verzichtet werden. In jedem Fall konnte aber das gut kristallisierende Endprodukt der Gesamtreaktion, das durch eine intramolekulare Diels-Alder-Addition entsteht, erhalten und analysiert werden.

III.4. Thermische Umlagerungen von 1-Allyloxy-4-alkyl (bzw. 4-aryl) -1-aryl-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorinen



	22a	23a	24a
R =	$-C_6H_5$	$-CH_2-C_6H_5$	$-t-C_4H_9$

Die Verbindungen 22a - 24a wurden nach der von O. Schaffer [16] beschriebenen Methode aus dem jeweiligen λ^3-Phosphorin durch Umsetzung mit Allylalkohol und 2-Methyl-4-nitrophenyldiazonium-tetrafluoroborat hergestellt. Die 1-Allyloxy-1-methyl-Verbindungen von 23 und 24 waren nur schlecht handhabbar, da sie sehr empfindlich sind und schon bei der Aufarbeitung leicht Abbauprodukte lieferten.

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen 1-Allyloxy-1-methyl-λ^5-phosphorinen, bilden sich aus den Verbindungen 22a - 24a schon deutlich unterhalb 110 °C neue Umlagerungsprodukte. 23a lieferte schon bei 78 °C gut verfolgbar im ^{1}H-NMR-Spektrum primär das [3.5]-Umlagerungsprodukt. Wie Schaffer schon berichtete [15], entstehen durch Erhitzen von 22a in siedendem Toluol nach 1,5 Stunden die zwei Umlagerungsprodukte 22b und 22c, die sich mit Aceton / Benzol / Petrolether (60/70): 1/1/2 gut über Dünnschichtplatten aus Kieselgel abtrennen

ließen.

Erhitzt man nun 22b und 22c getrennt für sich in siedendem Toluol, und verfolgt den Reaktionsverlauf mit DC-Kärtchen aus Kieselgel, so stellt man fest, daß sowohl aus 22c die Verbindung 22b, als auch aus 22b die Verbindung 22c entsteht.

Bei längerem Erhitzen von 22b oder 22c, oder auch von beiden zusammen in siedendem Xylol, entsteht schließlich irreversibel durch intramolekulare Diels-Alder-Additon der Tricyclus 22d. Im Primärschritt bildet sich beim Erhitzen von 22a jedoch, wie auch bei den anderen 1-Allyloxy-λ^5-phosphorin-Derivaten das 4-Allyl-Derivat.

Thermische Umlagerung von 23a und 24a

Die 4-Benzylverbindung 23a lagert bei einer Temperatur schon ab 78 °C glatt und einheitlich in das 4-Allylprodukt 23b um. Auch bei mehrstündigem Erhitzen von 23b bis auf 160 °C entstehen keine weiteren Umlagerungsprodukte, sondern nur polare Zersetzungsprodukte. Diese Beobachtung ist insofern von großem Interesse, als sie zeigt, daß die sterischen Verhältnisse, die bei der Verbindung 23b hinsichtlich des Raumbedarfs an C-4 am günstigsten liegen, die Lage des Gleichgewichts der $[3.3]$-Umlagerung zwischen den 4- und 2-Bindungsisomeren 23b und 23c entscheidend beeinflussen.

Ich vermutete daher, daß sich das λ^5-Phosphorin-Derivat 24a wegen der größeren sterischen Hinderung durch die t-Butylgruppe

an C-4 nur schwer durch [3.5]-Umlagerung in die Verbindung 24b umwandeln würde. Während sich 23a schon bei 78 °C glatt in das 4-Allyl-Derivat 23b umlagert, setzt bei 24a die Umlagerungsreaktion erst bei höherer Temperatur ein. Bei 100 °C wandelt sich 24a, gut verfolgbar im ^{1}H-NMR-Spektrum, in das 4-Allylprodukt 24b um. Erhitzt man dagegen das isolierte reine Umlagerungsprodukt 24b bei Temperaturen bis 140 °C, findet man nicht die erwarteten Folgeprodukte 24c oder 24d, sondern nur polare Zersetzungsprodukte. Daraus muß man schließen, daß neben dem sterischen Einfluß auch ein erheblicher elektronischer Einfluß besteht, der die thermodynamische Stabilität der einzelnen Umlagerungsprodukte bestimmt. Je elektronenreicher das C-Atom 4 ist, desto leichter scheint die [3.5]-Umlagerung zu verlaufen. Bei den 1-Allyloxy-4-alkyl-1-nitroaryl-λ^5-phosphorin-Derivaten erweist sich die 4-Allylverbindung als erheblich bevorzugt gegenüber weiteren Isomeren.

Nach diesen Ergebnissen habe ich mich der quantitativen Untersuchung des Primärschritts der Umlagerungsreaktion durch kinetische Messungen an den 1-Allyloxy-λ^5-phosphorinen zugewandt.

IV. Kinetische Messungen der [3.5]-Allylumlagerung

Ebenso wie bei der Propargyloxyverbindung 15a wurden bei den Allyloxy-λ^5-phosphorinen die kinetischen Messungen mit Hilfe der ^{1}H-NMR-Spektroskopie durchgeführt.

1. Die Verbindung 23a lagert schon ab 78 °C glatt und einheitlich in das 4-Allylprodukt 23b um. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten dieser Umlagerung wurden bei fünf verschiedenen Temperaturen im Bereich von 78 - 107 °C bestimmt. Dabei wurde die Abnahme des Signals der Methylgruppe am Nitroarylring bei δ = 1,05 ppm quantitativ ausgewertet. Trägt man die hieraus erhaltenen Konzentrationen der Ausgangsverbindung logarithmisch gegen die Zeit als Abszissenwert auf, erhält man in sehr guter Korrelation Geraden, die im Experimentellen Teil abgebildet sind. Somit ist die integrierte Geschwindigkeitsgleichung für eine Reaktion erster Ordnung erfüllt.

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c \qquad \ln \frac{c_o}{c} = k_1 \cdot t$$

Die Umlagerung des Allylrestes verläuft also nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung.

Aus den Steigungen der ermittelten Geraden ergeben sich die Geschwindigkeitskonstanten k. Sie sind für die Verbindung 23a in Pyridin-d_5 als Lösungsmittel nachfolgend zusammengestellt.

T (°C)	78	81	88	99	107
T (K)	351,2	354,2	361,2	372,2	380,2
k $\left[10^{-4}\ sec^{-1}\right]$	0,4	0,6	0,95	2	4,7
Fehler %	5	3,33	2,1	3	3,1

IV.2. Aktivierungsparameter

Aus den Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen in einem genügend großen Intervall lassen sich nach der Theorie des aktivierten Komplexes des Übergangszustandes die Aktivierungsparameter mit Hilfe der Eyring-Gleichung berechnen. [18)]

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{k_B}{h} - \frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}$$

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} - \frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT}$$

$$\ln \frac{k}{T} = f\left(\frac{1}{T}\right) = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} - \frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT}$$

Trägt man also die ermittelten Werte von $\ln \frac{k}{T}$ gegen die zugehörigen reziproken Temperaturwerte als Abszisse auf, so erhält man eine Gerade, deren Neigung $\tan \varphi = \frac{-\Delta H^{\ddagger}}{R}$ ist. Somit läßt sich $\Delta H^{\ddagger}$ aus der erhaltenen Steigung bestimmen. $-\Delta H^{\ddagger} = R \cdot \tan \varphi$. Durch Einsetzen von $\Delta H^{\ddagger}$ wird dann $\Delta S^{\ddagger}$ für eine bestimmte Temperatur berechnet:

$$\Delta S^{\neq} = R \left(\ln \frac{k}{T} - \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta H^{\neq}}{RT} \right)$$

k_B = Boltzmann-Konstante

h = Plancksches Wirkungsquantum

Auf diese Weise wurden folgende Werte erhalten:

$$\Delta H^{\neq} = 20{,}4 \text{ kcal/mol} \pm 1{,}5$$

$$\Delta S^{\neq}_{T= 372{,}2\ K} = -21 \text{ eU} \pm 1{,}6$$

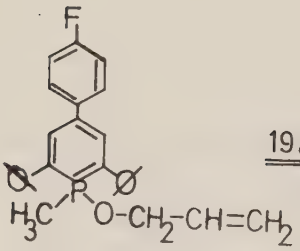
$$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq}$$

$$\Delta G^{\neq}_{T= 372{,}2\ K} = 20{,}4 + 7{,}9 \pm 28{,}3 \ \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Auffällig ist die hohe negative Aktivierungsentropie, die für einen hochgeordneten Übergangszustand spricht. Berechnet man die gesamte freie Aktivierungsenthalpie, so zeigt sich, daß sich die Aktivierungsenthalpie zum Entropieterm etwa wie 5: 2 verhält.

IV.3. Prüfung der Lösungsmittelabhängigkeit

Die relativen Geschwindigkeitskonstanten der [3.5]-Allylumlagerung der Verbindung 19a wurden in Lösungsmitteln mit verschiedenen E_T-Werten bestimmt.[38)]



19a

Die k_{rel}- Werte wurden ermittelt, indem die Abnahme der ^{1}H-NMR-Integrale des Dublett-Signals der CH_3-Gruppe am P-Atom bei δ = 1,1 ppm ausgewertet wurde. Da der Primärschritt der Umlagerung irreversibel verläuft, stört es nicht, wenn aus dem Primärprodukt 19b Folgeprodukte entstehen. Die Dublett-Signale der P-CH_3-Gruppe in den Umlagerungsprodukten bilden sich im Bereich von 0,8- 0 ppm, somit bei höherem Feld als bei der Ausgangsverbindung 19a aus. Bei der Auswertung ergaben sich folgende Daten:(T= 110°C ≙ 383,2 K)

	Toluol-d_8	Pyridin-d_5	CD_3NO_2	CD_3CN
E_T kcal/mol	33,9	40,2	46,2	46,6
k $[10^{-4} \cdot sec^{-1}]$	0,62	0,58	0,64	0,45
Fehler %	5,4	5,7	6,9	9,5

Wenn für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Umlagerung eine Ladungstrennung im Übergangszustand angenommen wird, sollten stärker polare Lösungsmittel die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen [19].

Die gefundenen k-Werte sind jedoch vom E_T-Wert der eingesetzten Lösungsmittel nicht abhängig. Sie ergeben keine Korrelation. Der geringe Lösungsmitteleinfluß kann wohl als Kriterium dafür angesehen werden, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Übergangs-

zustand nicht wesentlich polarer als die Ausgangsverbindung ist [20].

IV.4. Thermische Umlagerung von 19a unter Zusatz von Hydrochinon

Mit den Messungen zur Lösungsmittelabhängigkeit wurde eine Probe, 40 mg ebenfalls der Verbindung 19a mit Zusatz von 2 mg Hydrochinon als Radikalinhibitor in Toluol-d_8 abgeschmolzen und die Geschwindigkeitskonstante bei 110 °C ermittelt.

T = 383,2 K	Toluol-d_8	Toluol-d_8 + Hydrochinon
k $\left[10^{-4} \cdot sec^{-1}\right]$	0,616	0,65
Faktor	1	1,05
Fehler %	5,4	5,1

Der Wert der Geschwindigkeitskonstanten ist beinahe derselbe wie ohne Hydrochinon-Zusatz. Der gefundene k-Wert von 0,65 gegenüber 0,62 (Faktor 1,05) liegt innerhalb der angegebenen Fehlergrenze der Messungen. Eine Allylgruppenwanderung als freies Radikalpaar ist demnach mit großer Wahrscheinlichkeit auszuschließen.

IV.5. Substituenteneinfluß auf die relativen Geschwindigkeitskonstanten der [3.5.]-Allylverschiebung von 1-Allyloxy-λ^5-phosphorinen

In der Reihe der 1-Allyloxy-1-methyl-λ^5-phosphorine konnte der Einfluß folgender Substituenten in 4-Stellung am Phosphorinring auf die Geschwindigkeitskonstanten der [3.5.]-Umlagerung bei 110 °C quantitativ erfaßt werden. Es wurden folgende Werte erhalten.

T = 383,2 K	1a	21a	19a	20a
Substituent 4-aryl	$-C_6H_5$	$p\text{-}C_6H_4\text{-}CF_3$	$p\text{-}C_6H_4\text{-}F$	$p\text{-}C_6H_4\text{-}O\text{-}CH_3$
k_{rel} $[10^{-5} \times sec^{-1}]$	8,46	5,05	6,17	10,09
Fehler %	3,4	5,2	4,7	5,7
Faktor	1	0,6	0,73	1,2

Aus der Tabelle ist zu erkennen, daß ein eindeutig elektronenakzeptorischer Substituent wie die Trifluormethylgruppe in C-4'-Stellung des Phenylrings am C-4 die Geschwindigkeitskonstante um den Faktor 0,6 herabsetzt, während die elektronendonatorische Methoxyphenyl-Gruppe die Geschwindigkeitskonstante um den Faktor 1,2 erhöht.

Ebenso wie bei den 1-Allyloxy-1-methyl-λ^5-phosphorinen wurden Messungen zur Bestimmung der relativen Geschwindigkeitskonstanten des Primärschritts der Umlagerung an den in der Tabelle auf S. 35 aufgeführten 1-Allyloxy-1-aryl-λ^5-phosphorin-Derivaten durchgeführt. Die k_{rel}-Werte wurden bei 100 °C bestimmt, da bei 110 °C die Umlagerung für quantitative Untersuchungen zu schnell abläuft.

Zum Vergleich ist der k_{rel}-Wert für die Verbindung 1a bei 100 °C angegeben, bei der am Phosphoratom statt des 2-Methyl-4-nitroarylrests eine Methylgruppe am Phosphor steht.

T = 373,2 K Lösungsmittel: Pyridin-d_5

Verbindung	1a	22a	23a	24a
Substituent -4-alkyl bzw. -4-aryl	$-C_6H_5$	$-C_6H_5$	$-CH_2-C_6H_5$	$-t-C_4H_9$
	1-methyl	1 - a r y l		
k $\left[10^{-4} \cdot sec^{-1}\right]$	0,35	3,08	3,2	1,01
Faktor	1	8,8	9,1	2,9
Fehler %	9,5	6,5	7,8	6,6

Der Vergleich zwischen 1a einerseits und 22a - 24a andererseits zeigt, daß die 1-Aryl-Verbindungen 22a und 23a etwa neunmal schneller umlagern als die 1-Methyl-Verbindung 1a. Der Unterschied zwischen den k-Werten der Verbindungen 22a und 23a ist nur gering und liegt innerhalb der Fehlergrenze. Dagegen setzt die sterisch anspruchsvollere t-Butylgruppe am C-4 die Umlagerungsgeschwindigkeit um annähernd den Faktor 3 herab.

Die Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten durch einen elektronenakzeptorischen Substituenten am P-Atom wie die 4-Nitroarylgruppe gegenüber der Methylgruppe am P-Atom, einem Substituenten, der leicht elektronendonatorisch wirkt, korreliert gut

mit der Beobachtung, daß die elektronendonatorisch wirkende Methoxyphenylgruppe am C-4 in der Reihe der 1-Allyloxy-1-methyl-λ^5-phosphorin-Derivate die Geschwindigkeitskonstante in geringem, aber deutlich noch außerhalb der Fehlergrenze liegendem Maß erhöht.

Diese beobachteten elektronischen Effekte sprechen für einen geringen, aber deutlich erkennbaren polaren Anteil am Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts der [3.5]-Umlagerung.

IV.6. Diskussion der Ergebnisse der kinetischen Messungen der [3.5]-Allylwanderung

Die [3.5]-Umlagerung des Allylrestes verläuft nach dem Geschwindigkeitsgesetz für eine Reaktion erster Ordnung. Dieses Ergebnis ist für eine intramolekulare Reaktion zu erwarten.

Während die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^{\ddagger}$ im Primärschritt der [3.3]-Claisen-Umlagerung von Allylphenylethern 31 kcal/mol beträgt[11], fand ich für die [3,5]-Umlagerung der Allylgruppe in der 4-Benzyl-verbindung 23a nur 20,3 kcal/mol.

Auch setzt die Claisen-Umlagerung von Allyphenylethern erst bei 185° C ein, während die thermische Umlagerung der 1-Allyloxy-λ^5-phosphorine, je nach Natur der am P-Atom oder C-4-Atom befindlichen Substituenten, teilweise unterhalb 100 °C, in jedem Falle aber schon bei tieferen Temperaturen als bei der Claisen-Umlagerung eintritt.

Dem Betrag von - 12 eU für die Aktivierungsentropie im ersten

Reaktionsschritt der Claisen-Umlagerung entspricht ein Betrag von -21 eU bei der [3.5]-Umlagerung des Allyloxy-λ^5-phosphorin-Derivats 23a. In beiden Fällen muß man somit auf einen hochgeordneten, cyclischen Übergangszustand mit etwa gleichzeitiger Bindungsöffnung und -bildung schließen. Der Betrag von -21 eU bei der Allylumlagerung liegt, verglichen mit anderen unimolekularen Prozeßen, recht hoch [21].

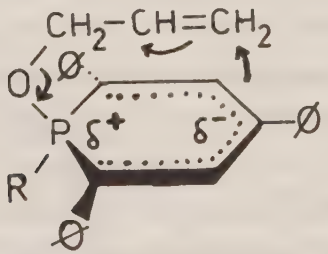
Der sehr geringe Einfluß von Lösungsmitteln verschiedener Polarität auf die Geschwindigkeitskonstanten spricht dafür, daß sowohl bei der Ausgangsverbindung als auch im Übergangszustand polare Wechselwirkungen keine dominierende Rolle spielen.

Meine Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Substituenten am λ^5-Phosphorin-System haben allerdings ergeben, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der [3.5]-Umlagerung deutlich von der Polarität des Moleküls beeinflußt wird. Der Übergangszustand sollte danach einen geringen Anteil an polarem Charakter besitzen. Es wurde gefunden, daß ein elektronenakzeptorischer Substituent am C-4 der λ^5-Phosphorin- Derivate die Umlagerungsgeschwindigkeit leicht herabsetzt, während sie ein elektronendonatorischer Substituent in geringem Maß erhöht. In die gleiche Richtung geht auch die Beobachtung, daß die 1-Allyloxy-1-nitroaryl-λ^5-phosphorine mit einer elektronenanziehenden Gruppe am Phosphoratom etwa 9mal schneller umlagern als die 1-Allyloxy-1-methyl-λ^5-phosphorine mit der schon schwach elektronendonatorisch wirkenden Methylgruppe.

Aus diesen Ergebnissen kann die Vorstellung abgeleitet werden, daß sich die wandernde Allylgruppe am C-1'-Atom mit geringen Anteilen eines kationoiden Teilchens vom O-Atom am Phosphor löst, während die Bildung der Sigmabindung zwischen C-3' der Allylgruppe und

C-4 des Phosphorin-Systems durch dessen hohe Elektronendichte [22] begünstigt wird.

Eine weitere wichtige Voraussetzung für die Möglichkeit der $\left[3s.5s\right]$-Wanderung der Allylgruppe ist durch die sterischen Verhältnisse gegeben. Durch das vierfach koordinierte P-Atom im Phosphorinring ragt das O-Atom aus der Ebene des Rings heraus. Damit kann die Allylgruppe über den Ring an das C-4-Atom gelangen.



Allein aus sterischen Gründen kann also zwischen den C-3'-Atom der Allylgruppe und dem C-4-Atom - , nicht dagegen dem C-2 bzw. C-6-Atom -, des Phosphorin-Systems leicht eine neue Bindung gebildet werden. Bei der Claisenschen Allylphenyl-Umlagerung sind die sterischen Voraussetzungen ganz anders. Hier liegt das Ether-Sauerstoffatom in der Ebene des Benzolringes und dadurch kann das C-3'-Atom der Allylgruppe leicht über C-2 bzw. C-6- des Benzolringes, nicht jedoch über C-4 gelangen. Während also die räumlichen Verhältnisse in unserem Fall nur die $\left[3.5\right]$-Umlagerung begünstigen, ermöglichen sie bei den Claisenschen Allylphenylethern nur die $\left[3.3\right]$-Umlagerung,

die hier zugleich auch den Woodward-Hoffmann-Regeln entspricht.

Mit der oben abgebildeten Grenzstruktur, bei der das λ^5-Phosphorin-Derivat mit seiner Ylid-Grenzstruktur formuliert wurde, werden die geschilderten Argumente nochmals zusammengefaßt.

Im Gegensatz zu der eingangs geschilderten Umlagerung der 1-Acyloxy-λ^5-phosphorine [1), 2)] ist die Umlagerung der 1-Allyloxy-λ^5-phosphorine nicht reversibel. Möglicherweise ist hier die Beständigkeit der Umlagerungsprodukte größer. Treibende Kraft für die Umlagerung dürfte in jedem Fall die Bildung der P=O-Gruppe sein.

V. Zusammenfassung der Ergebnisse zu den Studien der thermischen Umlagerung von 1-Allyloxy-λ^5-phosphorinen

1. Die thermische Umlagerung der neu dargestellten Verbindungen 17a und 18a verläuft analog dem von O. Schaffer [3] untersuchten 1-Allyloxy-1-methyl-2,4,6-triphenyl-λ^5-phosphorin 1a. Allerdings ist die Lage des Gleichgewichts zwischen den 4-Allyl- und 2-Allylprodukten sehr verschieden. Bei der Crotylverbindung 17a ist das sekundäre Umlagerungsprodukt 17c und dessen Folgeprodukt 17d gegenüber der primären Verbindung 17b erheblich bevorzugt, während das primäre Umlagerungsprodukt 18b aus der Verbindung 18a gegenüber der Verbindung 18c begünstigt ist. Das intramolekulare Diels-Alder-Produkt 18d entsteht im Gegensatz zu 17d und 1d, die bei 110 °C gebildet werden, erst bei Temperaturen ab 140 °C.

2. Die Durchführung des Kreuzungsexperiments liefert den für den Umlagerungsmechanismus entscheidenden Beweis, daß es sich um eine intramolekulare Wanderung der Allylgruppe handelt.

3. 1-Allyloxy-1-methyl-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorine mit elektronenakzeptorischen sowie -donatorischen Resten am C-4-Atom wurden erstmals dargestellt. Besonders erwähnt sei die Synthese des elektronenarmen 4-[4-Trifluormethyl-phenyl]-2,6-diphenyl-λ^3-phosphorins.

Die thermische Umlagerung der Verbindungen 19a, 20a und 21a verläuft analog zu dem von Schaffer untersuchten 1-Allyloxy-1-methyl-2,4,6-triphenyl-λ^5-phosphorin 1a. Im Vergleich zu 1a wird die Geschwindigkeit der [3.5]-Umlagerung bei 19a und 21a herabgesetzt,

bei 20a erhöht der elektronendonatorische 4-Methoxyphenylrest die Geschwindigkeit.

4. Bei den 1-Allyloxy-1-aryl- λ^5-phosphorinen ist die [3.5]-Umlagerungsgeschwindigkeit im Vergleich zu 1a etwa 9mal höher.

Befindet sich am C-4-Atom eine Benzylgruppe, konnte ich neben dem primär gebildeten [3.5]-Umlagerungsprodukt 23b kein weiteres Umlagerungsprodukt sondern nur noch polare Zersetzungsprodukte erhalten. Ist das C-4-Atom durch eine t-Butylgruppe substituiert, vermindert sich die Geschwindigkeitskonstante k um den Faktor 0,33 gegenüber der sterisch günstigeren Benzylgruppe.

5. Die kinetischen Messungen führen zu einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung, das bei einer intramolekularen Reaktion zu erwarten ist. Die Überprüfung der Lösungsmittelabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten zeigt keine Korrelation mit den E_T-Werten und sollte gegen einen ionischen Übergangszustand sprechen. Der Zusatz eines Radikalfängers wie Hydrochinon läßt die Geschwindigkeitskonstante unbeeinflußt, was einen radikalischen Übergangszustand bzw. radikalische Zwischenprodukte ausschließen sollte. Die Bestimmung der Aktivierungsparameter, insbesondere der Aktivierungsentropie, die für eine unimolekulare Reaktion einen recht hohen Wert aufweist, spricht für einen hochgeordneten Übergangszustand, bei dem annähernd gleichzeitig Bindungslösung und -bildung erfolgen können.

Während die nur geringen Unterschiede in den Geschwindigkeitskonstanten beim Vergleich verschieden stark elektronenakzeptorisch bzw. -donatorisch wirkenden Substituenten am C-4-Atom ebenfalls

gegen einen größeren polaren Anteil im Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts sprechen, deuten die k_{rel}-Werte bei den 1-Allyloxy-1-aryl-verbindungen mit ihrem unmittelbaren Einfluß auf die Elektronendichte am Phosphoratom doch darauf hin, daß ein polarer Anteil im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nicht vernachlässigt werden kann.

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

I.1. Vorbemerkungen

Schmelzpunkte wurden mit dem Heizmikroskop der Fa. Reichert, Wien, bestimmt und sind nicht korrigiert.

Die CHN-ANALYSEN wurden in der Abteilung für Routineanalytik des FB Chemie der Universität Marburg ausgeführt.

Spektrographen:

^{1}H-NMR:		Varian S-T 60
IR	:	Beckmann IR 33 und Perkin-Elmer 157
UV	:	Beckmann Acta III
MS	:	Varian CH 7 A 70 eV Ionisierungsenergie

2. Reinigung der Lösungsmittel

Diethylether Dimethoxyethan	:	Stehenlassen über KOH und Einpressen von Na-Draht
Diglyme	:	Stehenlassen über KOH, sodann Destillation über Na und N_2, sodann Aufbewahren über Na-Draht
Butanol	:	mehrere Stunden über CaH_2 am Rückfluß kochen, dann abdestillieren
Äthylenchlorid	:	filtrieren über Al_2O_3 - basisch
1,2-Dichlorbenzol	:	Destillieren über P_4O_{10}
Benzol, Toluol Xylol, Dekalin	:	filtrieren über Al_2O_3-Säule, basisch, sodann unter N_2-Strom destillieren

3. Chromatographische Verfahren:

Für analytische Untersuchungen wurden Dünnschichtkarten der Firma Riedel de Haen mit Fluoreszensindikator benutzt. Schichtmaterial: Kieselgel.

Zur Darstellung der 1-Methyl-1-allyloxy-λ^5-phosphorine wurde präparative Säulenchromatographie angewandt. Kieselgel der Firmen Woelm, Eschwege und Merck, Darmstadt, mit Aktivität V.

1-Aryl-1-allyloxy-λ^5-phosphorine sowie alle isolierten Umlagerungsprodukte wurden mit Hilfe der präparativen Schichtchromatographie abgetrennt. Es wurden Glasplatten 20 x 40 cm verwendet, die mit Kieselgel der Fa. Merck beschichtet und je nach Empfindlichkeit der zu trennenden Substanz unterschiedlich scharf im Trockenschrank aktiviert wurden. Nach Auftragen und Entwickeln der Substanzen wurden die einzelnen Zonen abgekratzt und das jeweilige Produkt mit Chloroform / Aceton eluiert.

II. Durchführung von kinetischen Messungen

Bei den Messungen diente als Thermostat ein wärmeisoliertes Siliconölbad mit Rührer in Zusammenhang mit einem Proportionalregler (TP 25 der Firma Haake, Karlsruhe) bei einer Temperaturkonstanz von $\pm$ 0,1 °C.

Es wurden 0,2 - 0,3 molare Lösungen der λ^5-Phosphorine in den verschiedenen angeführten deuterierten Uvasol-Lösungsmitteln der Firma Merck, Darmstadt, verwendet.

Die Lösungen wurden nach mehrmaligem Entgasen mit einer Feinvakuumpumpe bei Abkühlen in flüssigem Stickstoff in 5-mm-NMR-

Röhrchen der Firma Wilmad, Buena, N. J. (USA), abgeschmolzen und sodann der Thermolyse unterworfen.

Der zeitliche Ablauf der Umlagerungen wurde ^{1}H-NMR-spektroskopisch am Varian S-T 60 diskontinuierlich verfolgt. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der [3.5]-Umlagerungen der verschiedenen λ^5-Phosphorine wurde bestimmt, indem die Abnahme bestimmter markanter Peaks des jeweiligen Ausgangsproduktes bei verschiedenen Konzentrationen gemessen wurde.

Bei den 1-Allyloxy-1-methylverbindungen wurde die Abnahme der ^{1}H-NMR-Integrale der CH_3-Gruppe, die an den Phosphor gebunden ist, bei δ = 1,1 ppm quantitativ ausgewertet. Die Dublett-Signale der P-CH_3-Gruppe in den Umlagerungsprodukten bilden sich jeweils im Bereich von δ = 0,8 - 0 ppm aus, also bei höherem Feld als das Signal der Ausgangsverbindung.

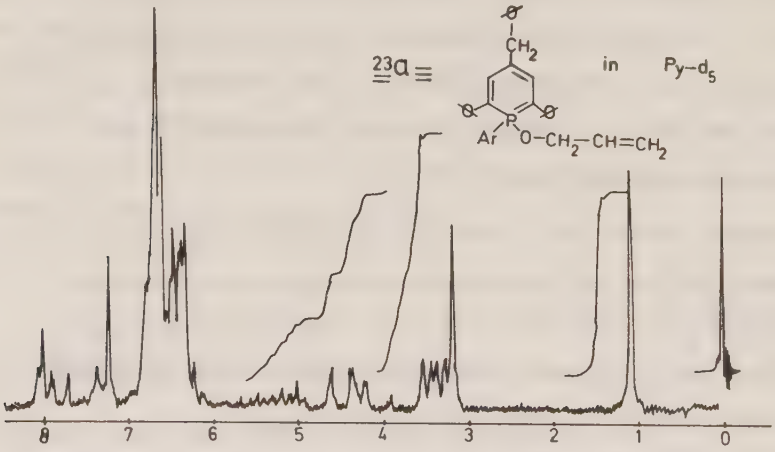
Ebenso wurde bei der 1-Methyl-1-propargyloxy-Verbindung 15a verfahren, bei der die Abnahme des charakteristischen Dubletts der Methylgruppe am P-Atom bei δ = 1,1 ppm in der Ausgangsverbindung gegenüber den entstehenden Umlagerungsprodukten mit Dublett-Signalen der Methyl-Gruppen bei höherem Feld verfolgt wurde.

Die Geschwindigkeitskonstanten von 22a und 23a wurden bestimmt, indem die Abnahme des Peaks der Methylgruppe am Nitroarylring bei δ = 1,05 ppm ausgewertet wurde. Dieses Methylsignal taucht bei bei den Umlagerungsprodukten 22b und 23b bei δ = 1,8 ppm wieder auf. Bei der Umlagerung der Verbindung 24a wurden die Integrale der t- Butylgruppe bei δ = 0,7 ppm in der Ausgangsverbindung und bei δ = 0,2 ppm in der umgelagerten Verbindung 24b ausgemessen.

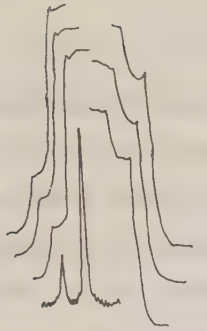
Bei der Umlagerung der Verbindung 19a mit Acetonitril-d_3 als

Lösungsmittel wurde mit Hexamethyldisiloxan als innere Standardsubstanz gearbeitet, indem die Abnahme des Integrals der $O-CH_2$-Gruppe bei δ = 3,25 ppm gegenüber dem Integral der Standardsubstanz verfolgt wurde.

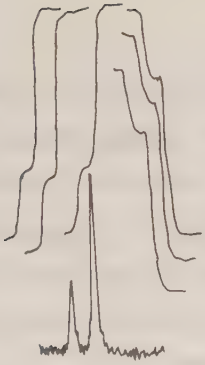
Jede Integration wurde für eine Messung 6-8 mal durchgeführt. Anschließend wurde der Mittelwert bestimmt. Als Beispiel für die Messungen ist auf den folgenden Abbildungen die Abnahme des charakteristischen Signals der 2'-Methylgruppe am Nitroarylring in der Verbindung 23a bei Erhitzen auf 78°C dargestellt.



23a: 35 min. auf 78°C erhitzt



23a
70 min auf 78°C erhitzt



23a
149 min auf 78°C erhitzt

23a
180 min auf 78°C erhitzt.

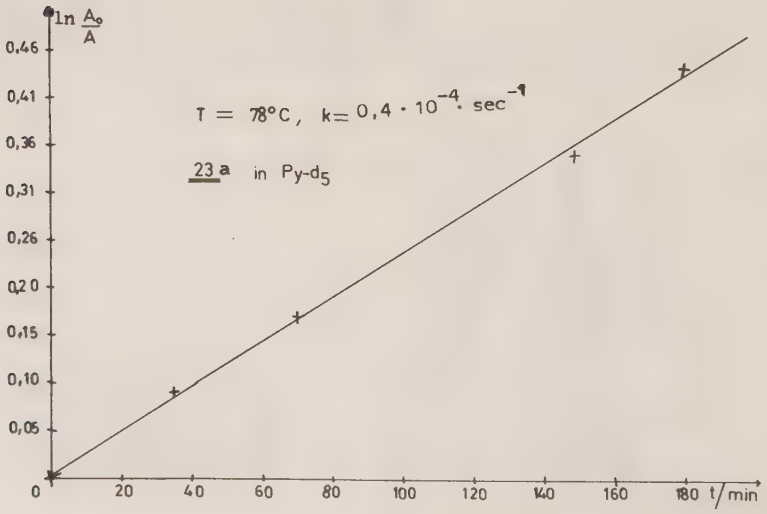
Die Messungen wurden ausgewertet, indem die abnehmenden Werte der Konzentrationen der Ausgangsverbindung logarithmisch gegen die Zeit als Abszissenwert aufgetragen wurde. Dabei erhält man in guter Korrelation Geraden. Somit wird die integrierte Geschwindigkeitsgleichung für eine Reaktion erster Ordnung erfüllt. Die Steigungen der Geraden stellen die relativen Geschwindigkeitskonstanten dar.

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 \cdot c$$

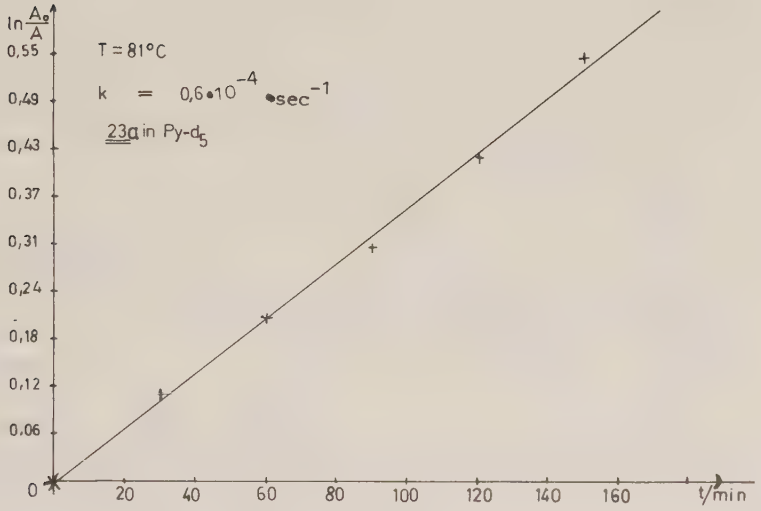
$$\ln \frac{c_o}{c} = k_1 \cdot t$$

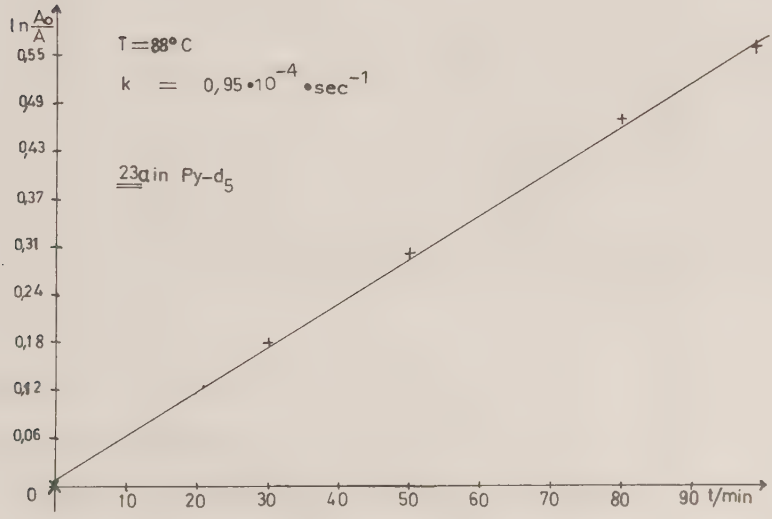
Die [3.5]-Allylumlagerung und die [3.5]-Propargylumlagerung verlaufen also nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung.

Die Ausgleichsgeraden wurden mit Hilfe eines Tischrechners berechnet und mit einem angeschlossenen Plotter aufgezeichnet. Als Beispiel für die [3.5]-Allylumlagerung sind die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion 23a → 23b bei fünf verschiedenen Temperaturen im Bereich von 78 °C - 107 °C abgebildet.

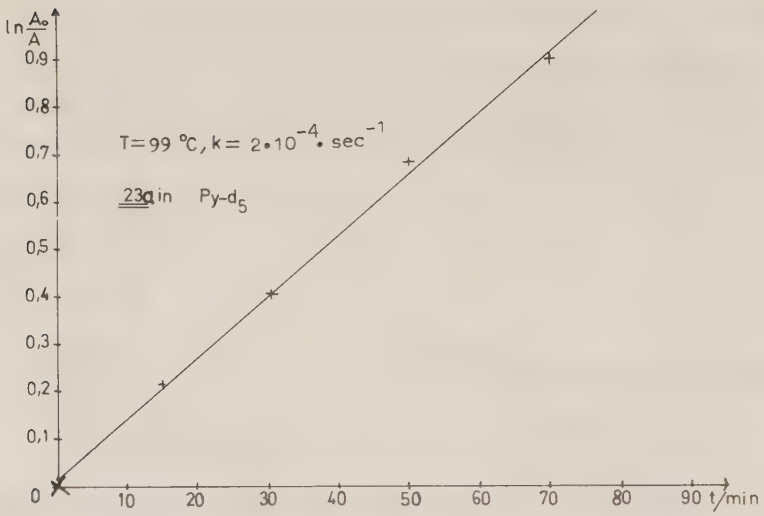


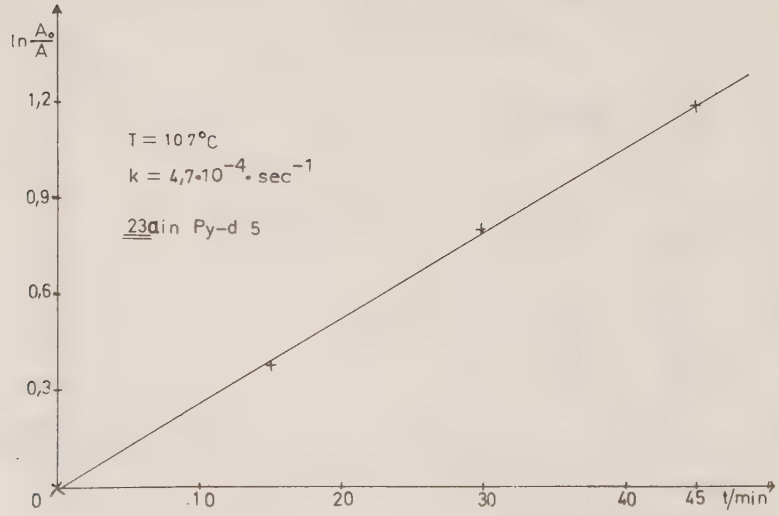
Ausgleichsgeraden für $\ln \frac{A_o}{A} = f(t)$ bei 81 °C und 88 °C bzw. 354,2 K und 361,2 K.





Ausgleichsgeraden für $\ln \frac{A_o}{A} = f(t)$ bei 99 °C und 107 °C bzw. 372,2 K und 380,2 K





Folgende Werte wurden zusammengestellt:

T (°C)	78	81	88	99	107
T (K)	351,2	354,2	361,2	372,2	380,2
k $\left[10^{4} \cdot \sec^{-1}\right]$	0,4	0,6	0,95	2	4,7
Fehler %	5	3,33	2,1	3	3,1

Aktivierungsparameter

Zur Bestimmung der Aktivierungsparameter wurde die Eyring-Gleichung verwendet. [18)]

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{k_B}{h} - \frac{\Delta G^{\neq}}{RT}$$

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^{\neq}}{R} - \frac{\Delta H^{\neq}}{RT}$$

Mit Hilfe eines Tischrechners wurde die Ausgleichsgerade der Funktion $\ln \frac{k}{T} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ gezeichnet (Abbildung siehe Seite 52).

Dabei wurde die Steigung der Geraden und der zugehörige Fehler ermittelt. Die Steigung der Geraden ist gleich $\tan \phi = \frac{-\Delta H^{\neq}}{R}$.

Somit läßt sich $\Delta H^{\neq}$ aus der ermittelten Steigung bestimmen.

$-\Delta H^{\neq} = R \times \tan \phi$. Durch Einsetzen von $\Delta H^{\neq}$ wurde dann $\Delta S^{\neq}$ für 372,8 K bestimmt.

$$\Delta S^{\neq} = R \left(\ln \frac{k}{T} - \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta H^{\neq}}{RT} \right)$$

k_B = Boltzmann-Konstante = 1,38 x 10^{-16} erg/grd

h = Plancksches Wirkungsquantum = 6,625 x 10^{-27} erg x sec

Allgemeine Gaskonstante R = 1,9869 cal/mol x grd

Mit Hilfe der aufgeführten Größen und Konstanten ließen sich die numerischen Werte für die Aktivierungsparameter ermitteln. Man erhält:

a) für die [3.5]-Allylumlagerung der Verbindung 23a folgende Werte:

$\Delta H^{\ddagger} = 20{,}4$ kcal/mol $\pm$ 1,5

$\Delta S^{\ddagger}_{T=372{,}2\ K} = -21$ eU $\pm$ 1,6

$\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\,\Delta S^{\ddagger}$

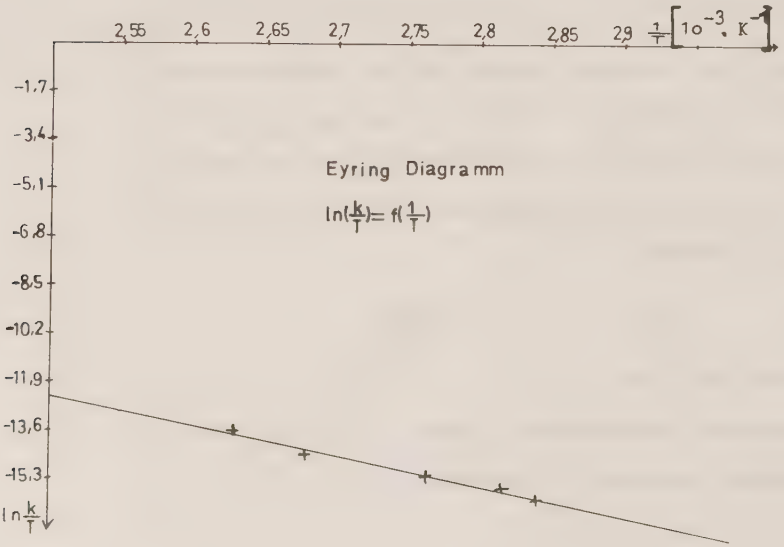
$\Delta G^{\ddagger}_{T=372{,}2\ K} = 20{,}4 + 7{,}9 = 28{,}3\ \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

b) Für die [3.5]-Propargylumlagerung wurden folgende Werte auf analogem Weg erhalten:

$\Delta H^{\ddagger} = 24{,}4$ kcal/mol $\pm$ 1,7

$\Delta S^{\ddagger}_{T=411{,}2\ K} = -17{,}6$ eU $\pm$ 1,3

$\Delta G^{\ddagger}_{T=411{,}2\ K} = 31{,}6$ kcal/mol



III. DARSTELLUNG DER PYRYLIUMSALZE

1a. 4-Trifluormethyl-benzaldehyd [23]

30 g = 0,1 mol 4-Trifluormethyl-benz-[3,4-dimethyl]-anilid *) werden in einem 500 ml-Dreihalskolben mit Kühler und Trockenrohr zusammen mit ca. 40 ml Benzol auf 50 °C erwärmt und sodann portionsweise mit 24 g ≙ 0,11 mol Phosphorpentachlorid versetzt. Man erhöht die Temperatur allmählich auf 75 °C, wobei sich langsam das schwerlösliche Anilid in das lösliche Imidchlorid umwandelt. Es entsteht eine honiggelbe Lösung. Nach 10 - 15 min. werden Benzol und $POCl_3$ am Rotavapor abgezogen und der Rückstand in trockenem Ether aufgenommen.

32 g $SnCl_2$, das zuvor mit Acetanhydrid entwässert wurde, [24] werden in einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler in 160 ml Ether suspendiert, indem man ca. 2 Stunden lang trockenes HCl-Gas einleitet. Anschließend gibt man das frisch hergestellte Imidchlorid hinzu und rührt 1,5 Stunden. Dabei fallen orange-rote Kristalle aus.

Nach Stehenlassen über Nacht wird das Reaktionsgemisch mit 150 ml 20 %iger H_2SO_4 versetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das klare Öl wird abgetrennt, das Wasserdampfdestillat noch mehrmals mit Ether ausgeschüttelt. Das Etherat wird eingeengt und der Aldehyd im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 12,5 g ≙ 71,8 mmol ≙ 72 % d. Th.

Der so gewonnene Aldehyd wird unmittelbar anschließend zum 4-Trifluormethyl-benzalacetophenon umgesetzt.

*) Ich danke Herrn Dr. Ulrich Pintschovius, Farbwerke Hoechst, Ffm-Hoechst, für das überlassene Anilid.

1.b. 4-Trifluormethyl-benzalacetophenon [25]

Nach Organic Syntheses [26] werden 4 g NaOH in 40 ml H_2O und 25 ml 96 %iges Ethanol in einem 250 ml-Kolben unter Eiskühlung verrührt und sodann mit 9 g ≙ 75 mmol Acetophenon und 12,5 g = 72 mmol des obigen Aldehyds versetzt.

Das gewünschte Kondensationsprodukt fällt schon nach wenigen Minuten aus und wird nach Stehenlassen über Nacht im Kühlschrank abgesaugt, danach mit dest. Wasser neutral gewaschen. Nach weiterem Waschen mit wenig kaltem Ethanol wird das Produkt 2 Tage über KOH bei 35 °C im Vakuum getrocknet. Man erhält 14,9 g ≙ 53,9 mmol ≙ 75 % d. Th., Schmp. 126 °C (Lit. 126 °C).

1.c. 4-Trifluormethyl-phenyl- 2,6-diphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat

wurde durch Umsetzung obigen Chalkons mit Acetophenon, wie schon von R. Müller [25] beschrieben, nach der Methode von Dimroth, Reichardt und Vogel [27] hergestellt. Ausb. 6,2 g ≙ 13,4 mmol ≙ 26 % (Lit. 23 %), Schmp. 223 - 26 °C (Zers.)

2. 2,4,6-Triphenylpyryliumtetrafluoroborat, sowie

3. 4-[4-Fluorphenyl]-2,6-diphenyl-pyryliumtetrafluoroborat

werden durch Umsetzung von 1 mol Benzaldehyd bzw 4-Fluorbenzaldehyd mit 1,5 mol Acetophenon nach Stephan und Lombard [28], wie schon von H. Kanter [29] beschrieben, erhalten.

4. 4-[4-Methoxyphenyl]-2,6-diphenyl-pyryliumtetrafluoroborat

nach der Methode von Wizinger [30] ebenfalls von H. Kanter [31] erwähnt, dargestellt.

5. 4-t-Butyl-2,6-diphenyl-pyryliumtetrafluoroborat und

6. 4-Benzyl-2,6-diphenyl-pyryliumtetrafluoroborat

wurden nach Mezheritski und Dorofeenko [32] über das 2,6-Diphenyl-pyryliumperchlorat, beschrieben von Pohl [33], hergestellt. Die weitere Darstellung erfolgte durch Addition von Benzylmagnesium-bromid bzw. t-Butylmagnesiumchlorid zum 4-H-Pyran [34] und anschließende Hydridabspaltung durch Triphenyl-carbenium-tetrafluoroborat.[35]

IV. DARSTELLUNG DER λ^3-PHOSPHORINE

Aus den oben angeführten Pyryliumsalzen wurden nach Märkl [36] und der Varianten nach Schäfer [37] folgende λ^3-Phosphorine synthetisiert.

7. 2,4,6-Triphenyl- λ^3-phosphorin

8. 4-[4-Fluorphenyl]-2,6-diphenyl- λ^3-phosphorin

9. 4-[4-Methoxyphenyl]-2,6-diphenyl- λ^3-phosphorin

10. 4-Benzyl-2,6-diphenyl- λ^3-phosphorin

11. 4-^{t}Butyl-2,6-diphenyl- λ^3-phosphorin

(zusätzliche Reinigung durch Chromatographie an Kieselgel, Aktivitätsstufe V)

Erstmals hergestellt wurde:

12. 4-[4-Trifluormethyl-phenyl]-2,6-diphenyl- λ^3-phosphorin

Aus 0,014 mol ≙ 6,5 g des entsprechenden Pyryliumsalzes, 0,031 mol = 6 g Phosphoniumjodid und 4 g $CaCO_3$ in ca. 200 ml Butanol abs. erhält man hellgelbe Kristalle. Ausbeute: 3,1 g ≙ 7,64 mmol ≙ 54,6 % d. Th. Schmp.: 125 - 27°C

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 7,5 (H-3 + H-5; d; J_{P-H} = 6 Hz), 7,25 - 6,6 (m, Aromaten).- IR (KBr): 1330 cm^{-1} st (C-F). - UV (Methanol): λ_{max} = 254 nm (ε = 17600); 218 nm (13100). - MS: m/e = 392,3 (M^+ 100 %).

$C_{24}H_{16}F_3P$ (392,36) Ber. C 73,47 H 4,11 Gef. C 73,3 H 4,23

MS (hochaufgelöst): $C_{24}H_{16}F_3P$

Va. DARSTELLUNG DER λ^5-PHOSPHORINE

Die Darstellung der 1-Alkoxy-1-methyl-2,4,6-triaryl- λ^5-phosphorine erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift zur Reaktion von λ^3-Phosphorinen mit Diazoalkanen in Gegenwart von Alkoholen nach Kieselack [17].

a) Herstellung der Diazomethanlösung erfolgte nach "Organikum": 100 ml Diethylether werden unter Eiskühlung mit 15 ml 40 %iger KaOH unterschichtet. Unter Rühren wird in Raten 1,2 g N-Methyl-N-nitroso-harnstoff hinzugegeben. 10 min nach der letzten Zugabe wird die wässrige Phase abgetrennt, die etherische Phase mit KOH-Plätzchen getrocknet und danach unmittelbar eingesetzt.

b) Zu einer Lösung von 5 mmol des λ^3-Phosphorins und dem jeweils im Überschuß eingesetzten Alkohol in 50 ml sauerstofffreiem Benzol abs. wird in einem Stickstoffkolben bei Raumtemperatur unter Rühren eine etherische Lösung Diazomethan getropft. Die Lösung wird unter heftiger Stickstoffentwicklung augenblicklich gelb-grün fluoreszierend. Die Diazomethanzugabe wird so lange fortgesetzt, bis auf DC-Kärtchen (Laufmittelgemisch Petrolether (60/70) / Benzol: 2/1) kein λ^3-Phosphorin mehr nachweisbar ist. Es wird noch 20 min. weitergerührt, und die Reaktionslösung am Rotavapor eingedampft. Das Abtrennen von polaren Nebenprodukten erfolgt an einer Säule mit 100 g Kieselgel, Aktivitätsstufe V, wobei mit Benzol eluiert wird. Die weitere Reinigung erfolgt durch Umfällen aus wenig Benzol mit Methanol.

13a. 1-Allyloxy-1-methyl-2,4,6-triphenyl-λ^5-phosphorin [17]

1,7 g ≙ 5,2 mmol 2,4,6-Triphenyl-λ^3-phosphorin + 8 ml Allylalkohol ergeben nach der allgemeinen Vorschrift gelbe Kristalle. Ausb. 1,51 g ≙ 3,8 mmol ≙ 73 % d. Th. (Lit. 76 %), Schmp. 120 - 22 °C.

14a. 1-Methyl-2,4,6-triphenyl-1-propargyloxy-λ^5-phosphorin [15]

Aus 1,6 g ≙ 4,9 mmol 2,4,6-Triphenyl-λ^3-phosphorin und 8 ml Propargylalkohol enthält man gelbe Kristalle. Ausb. 1,55 g ≙ 3,9 mmol ≙ 80 % d. Th. (Lit. 80 %), Schmp. 130 - 31 °C.

15a. 4-[4-Fluorphenyl]-1-methyl-2,6-diphenyl-1-propargyloxy-λ^5-phosphorin

1,6 g ≙ 4,7 mmol 4-[4-Fluorphenyl]-2,6-diphenyl-λ^3-phosphorin + 8 ml Propargylalkohol: zitronengelbe Kristalle. Ausb. 1,4 g ≙ 3,40 mmol ≙ 72,8 %, Schmp. 160 - 61 °C.

^{1}H-NMR (Toluol-d_8): δ = 1,1 (3 H; d; J_{P-H}= 15 Hz); 2,6 (verdeckt durch Toluol-d_8; 1 H; t; =CH); 3,25 (2 H; dd; J_{P-H}= 10 Hz; J_{H-H}= 2 Hz; O-CH_2-); 7,4 - 6 (m; Aromaten). - IR (KBr): 1020 cm^{-1} (P-O-C). - UV (Methanol): λ_{max}= 424 nm (ε= 9900); 312 (10200); 271 (10900). - MS: m/e = 412,5 (M^+, 81 %); 105,2 (100 %)

$C_{27}H_{22}FOP$ (412,32) Ber. C 78,62 H 5,37 Gef. C 78,78 H 5,2

16a. 1-Methyl-2,4,6-triphenyl-1-[3-phenyl-propargyl] - λ^5-phosphorin

2 g ≙ 6,1 mmol 2,4,6-Triphenyl- λ^3-phosphorin + 8 ml 3-Phenylpropargyl-alkohol: Die Umsetzung verläuft glatt, das Reaktionsprodukt ist aber nicht beständig. Es konnte nicht kristallisiert, sondern nur amorph erhalten werden. Auf DC-Kärtchen lassen sich schnell Abbauprodukte erkennen. Ausb. 1,6 g ≙ 3,4 mmol ≙ 56 %.

^{1}H-NMR (Toluol-d_8): δ = 1,15 (3 H; d; J_{P-H}= 14 Hz); 3,6 (2 H; d; J_{P-H}= 10 Hz); 7,1 - 6,1 (m; Aromaten); 7,6 (1 H; s). - IR (KBr): 1010 cm $^{-1}$(P-O-C). - UV (Methanol): λ_{max}= 423 nm (ε = 9900); 314 (12400); 268 (14300). - MS: m/e = 470 (M^+, 44 %); 354,9 (100 %)

$C_{33}H_{27}OP$ (470,54) Ber. C 84,23 H 5,78 Gef. C 83,67 H 5,83

17a. 1-Methyl-1-[3-methylallyloxy] -2,4,6-triphenyl- λ^5-phosphorin

1,6 g ≙ 4,9 mmol 2,4 6-Triphenyl- λ^3-phosphorin + 8 ml Crotylalkohol: gelbe Kristalle. Ausb. 1,3 g ≙ 3,1 mmol ≙ 63 %, Schmp. 116 - 17°C.

^{1}H-NMR (Toluol-d_8) δ=0,8 - 0 7 (3 H; d; $J_{H-H_{vic}}$ = 6 Hz); 1,25 - 1 (3 H; d; J_{P-H}= 15 Hz); 3,4 - 3,1 (2 H; m); 5 - 4,8 (2 H;m); 7,2 - 6,2 (m; Aromaten); 7,6 (1 H; s). - IR (KBr): 990 cm $^{-1}$ (P-O-C). - UV (Methanol): λ_{max}= 424 nm (ε = 12350); 312 (12680); 273 (15230). - MS: m/e = 410 (M^+, 37 %); 356 (100 %).

$C_{28}H_{27}$ P (410,22) Ber. C 81,95 H 6,58 Gef. C 82,22 H 6,70

18a 4-[4-Fluorphenyl]-1-methyl-1-[1-methylallyloxy]-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin

1,2 g ≙ 3,7 mmol 4-[4-Fluorphenyl]-2,6-diphenyl-λ^3-phosphorin + 6 ml 1-Methyl-allylalkohol: gelbe Kristalle. Ausb 1,1 g ≙ 2,56 mmol ≙ 69,3 %, Schmp. 115 - 16 °C.

^{1}H-NMR (Toluol-d_8) δ=0,5 (3 H; d; J_{H-H}= 3 Hz); 1,15 (2 H; d; J_{P-H}= 14 Hz); 3,4 - 3,9 (1 H; m; O-CH-); 4,1 - 4,5 (2 H; m; =CH_2); 4,8 - 5,5 (1 H; m; -CH=); 6,15 - 7,2 (m; Aromaten); 7,4 (1 H; s). - IR (KBr): 1000 cm^{-1} (P-O-C). - UV (Methanol): λ_{max}= 424 nm (ε = 12400); 312 (12700); 273 (15230). - MS: m/e = 428,1 (M^+, 27 %); 374 (100 %).

$C_{28}H_{26}FOP$ (428,48) Ber. C 78,48 H 6,11 Gef. C 78,53 H 5,80

19a. 1-Allyloxy-4-[4-fluorphenyl]-1-methyl-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin

1,8 g ≙ 5,2 mmol 4-[4-Fluorphenyl]-2,6-diphenyl-λ^3-phosphorin + 8 ml Allylalkohol: zitronengelbe Kristalle. Ausb. 1,65 g ≙ 4 mmol ≙ 77 %, Schmp. 102 °C.

^{1}H-NMR (Toluol-d_8): δ = 1,1 (3 H; d; J_{P-H}= 15 Hz); 3,25 (2 H; m; -O-CH_2-); 4,15 - 4,65 (2 H; m ; =CH_2); 4,8 - 5,5 (1 H; m; -CH=); 6,2 - 7,1 (m; Aromaten); 7,5 (1 H; s). - IR (KBr): 1030 cm^{-1}; 1000 cm^{-1} (P-O-C). - UV (Methanol): λ_{max}= 426 nm (17100); 317 (12600). - MS: m/e= 413,6 (M^+ 56 %); 104,7 (100 %).

$C_{27}H_{24}FOP$ (414,22) Ber. C 78,28 H 5,79 Gef. C 77,93 H 5,80

20a. 1-Allyloxy-4-[4-methoxyphenyl]-1-methyl-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin

1,8 g ≙ 5 mmol 4-[4-Methoxyphenyl]-2,6-diphenyl-λ^3-phosphorin + 9 ml Allylalkohol. Die Reaktion verläuft glatt und vollständig. Das Reaktionsprodukt kristallisiert aber auch nach mehrmaligem Reinigen nicht aus. Gelb-orange, amorphes Produkt, das im Vakuumexsikkator aufbewahrt wird. Ausb. 1,3 g ≙ 3 mmol ≙ 61 %,

^{1}H-NMR (Toluol-d_8): δ = 1,1 (3 H; d; J_{P-H}= 15 Hz); 2,9 (3 H; s; O-CH_3); 3,10 - 3,45 (2 H; m; O-CH_2-); 4,2 - 4,65 (2 H; m; =CH_2); 4,80 - 5,50 (1 H; m; -CH=); 6,15 - 7,15 (m; Aromaten); 7,5 (1 H; s). - IR (KBr): 1040 cm^{-1}, 1000 cm^{-1} (P-O-C); 1250 cm^{-1} (C-O-C). - UV (Methanol): λ_{max}= 428nm(ε= 17300); 310 (17700); 278 (21900). - MS: m/e= 426 (M^+ 60 %); 385 (100 %).

$C_{28}H_{27}O_2P$ (426,23) Ber. C 78,89 H 6,33 Gef. C 79,14 H 6,61

21a. 1-Allyloxy-4-[4-trifluormethyl-phenyl]-1-methyl-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin

600 mg ≙ 1,5 mmol 4-[4-Trifluormethyl-phenyl]-2,6-diphenyl-λ^3-phosphorin + 4 ml Allylalkohol: gelbe Kristalle aus Benzol / Methanol / Acetonitril. Ausb. 456 mg ≙ 0,98 mmol ≙ 65,5 %, Schmp. 106 - 107 °C.

^{1}H-NMR (Toluol-d_8): δ = 1,2 (3 H; d; J_{P-H}= 14 Hz); 3,2 - 3,7 (2 H; m; O-CH_2); 4,3 - 4,9 (2 H; m; =CH_2); 5,2 - 5,8 (1 H; m; =CH-); 6,6 - 7,4 (m; Aromaten); 7,7 (1 H; s). - IR (KBr): 1325 cm^{-1} (C-F); 1020 cm^{-1}, 990 cm^{-1} (P-O-C) . - UV (Methanol): λ_{max}= 418 nm (ε = 15300); 344 (20100); 270 (11900). - MS: m/e= 464,3 (M^+ 64 %); 105 (100%).

$C_{28}H_{24}F_3OP$ (464,47) Ber. C 72,40 H 5,20 Gef. C 71,91 H 5,02

V.b. Darstellung der 1-Allyloxy-1-aryl-λ^5-phosphorine

Diese wurden hergestellt nach der Methode von Schaffer [16] durch Umsetzung von λ^3-Phosphorinen mit Aryldiazoniumtetrafluoroboraten in Gegenwart von Alkohol.

22a. 1-Allyloxy-1-[2-methyl-4-nitrophenyl]-2,4,6-triphenyl-λ^5-phosphorin

324 mg = 1 mmol 2,4,6-Triphenyl-λ^3-phosphorin, 8 ml Allylalkohol + portionsweise 276 mg = 1,1 mmol 2-Methyl-4-nitrophenyl-diazonium-tetrafluoroborat: braune Kristalle. Ausb. 131 mg ≙ 0,253 mmol ≙ 25,3 % ≙ 84,3 % d. Lit. , Schmp. 140 - 42 °C.

23a. 1-Allyloxy-4-benzyl-1-[2-methyl-4-nitrophenyl]-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin

338 mg = 1 mmol 4-Benzyl-2,6-diphenyl-λ^3-phosphorin, 8 ml Allylalkohol + portionsweise 276 mg = 1,1 mmol 2-Methyl-4-nitrophenyl-diazonium-tetrafluoroborat: braune Kristalle. Ausb. 152 mg = 0,29 mmol = 29 % ≙ 75,2 % d. Lit., Schmp. 126 - 28 °C.

24a. 1-Allyloxy-4-t-Butyl-1-[2-methyl-4-nitrophenyl]-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin

304 mg = 1 mmol 4-t-Butyl-2,6-diphenyl-λ^3-phosphorin, 8 ml Allyl-alkohol + portionsweise 276 mg 2-Methyl-4-nitrophenyl-diazonium-tetrafluoroborat: dunkle Kristalle. Ausb. 106 mg ≙ 21,3 mmol ≙ 21,3 %, Schmp. 91 - 93 °C.

^{1}H-NMR (Pyridin-d_5): δ = 0,7 (9 H; s); 1,25 (3 H; s); 3,3 - 3,7 (2 H; m; O-CH_2-); 4,25 - 4,8 (2 H; m; =CH_2); 5,1 - 5,8 (1 H; m; =CH-); 6,1 - 8 (m; Aromaten). - IR (KBr): 990 cm^{-1} (P-O-C). - UV (Methanol): λ_{max} = 415 nm (ε = 17200); 239 nm (33620); 212 nm (32600). - MS: m/e = 497,3 (M^+ 41 %); 177,2 (100 %).

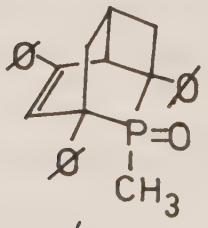
$C_{31}H_{32}NO_3P$ (497,56) Ber. C 74,83 H 6,48 N 2,81
Gef. C 74,04 H 6,25 N 2,67

VI. Beschreibung der erhaltenen Umlagerungsprodukte

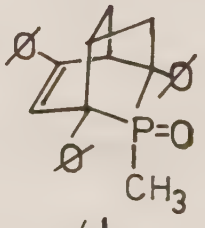
Im Folgenden werden die thermischen Umlagerungsprodukte, die aus den vorher aufgeführten λ^5-Phosphorinen erhalten wurden und isoliert werden konnten, beschrieben.

Soweit diese sich bei der Thermolyse bildeten, wurde das jeweils irreversibel entstandene Diels-Alder-Produkt aus einer Umlagerungsserie auch durch Vergleich mit Spektren des von Schaffer erhaltenen $\left[4 + 2\right]$-Diels-Alder-Produkts 4 identifiziert. Allein bei dieser Verbindung konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse die andere mögliche Struktur 4b ausgeschlossen werden.

Es wird in dieser Arbeit angenommen, daß auch bei allen hier isolierten intramolekularen Diels-Alder-Additionsprodukten die analogen tricyclischen Verbindungen vom Typ 4 und nicht 4b entstehen. Die tricyclischen Verbindungen bilden sich jeweils aus einem Phosphacyclohexa-2,4-dien-Derivat und können nicht aus dem primär gebildeten Phosphacyclohexa-2,5-dien-Derivat gebildet werden.



4



4b

15b. 4-Allenyl-4-[4-fluorphenyl]-1-methyl-1-oxo-2,6-diphenyl-λ^5-phosphacyclohexa-2,5-dien

900 mg ≙ 2,18 mmol 15a wurden zwei Stunden bei 136 °C in siedendem Xylol unter Lichtausschluß und N_2-Atmosphäre erhitzt. Anschließend wurde über Kieselgel aufgearbeitet. Laufmittelgemisch: Chloroform / Petrolether (60/70) / Benzol / Aceton: 3/2/1/1.
Weitere Reinigung durch Umfällen aus Aceton / Petrolether (60/70) ergibt farblose Kristalle. Ausb. 520 mg ≙ 1,3 mmol ≙ 58 %, Schmp. 168 - 69 °C.

^{1}H-NMR (Toluol-d_8): δ = 0,6 (3 H; d; J_{P-H}= 28 Hz); 3,9 (2 H; d; =CH_2 Allenyl; J_{H-H}= 7 Hz); 4,6 (1 H; t; -CH= Allenyl); 5,7 (d; H-3 + H-5; J_{P-H}= 28 Hz); 6,0 - 7,3 (m; Aromaten). - IR (KBr): 1950 cm^{-1} (Allenbande); 1180 cm^{-1}, 1160 cm^{-1} (P=O). - UV (Methanol): λ_{max}= 242 nm (ε = 17300). - MS: m/e = 412,3 (M^+ 100 %).

$C_{27}H_{22}FOP$ (412,32) Ber. C 78,62 H 5,37 Gef. C 78,30 H 5,29

16c. 1-Methyl-1-oxo-2,4,6-triphenyl-2-[3-phenyl -propargyl]-λ^5-phosphacyclohexa-2,5-dien

800 mg ≙ 1,7 mmol 16a werden in Xylol 2 Stunden lang unter N_2-Atmosphäre zum Sieden (136 °C) erhitzt. Laufende Kontrolle des Reaktionsverlaufs mit DC-Kärtchen. Viele Nebenprodukte, aus denen 16c abgetrennt werden konnte. Laufmittelgemisch: Essigester / Chloroform / Benzol / Cyclohexan: 5/2/3/1. Anschließend wurde das Produkt aus Aceton umkristallisiert. Das Umlagerungsprodukt ist im Gegensatz zum λ^5-Phosphorin sehr stabil. Ausb. 244 mg ≙ 0,52 mmol ≙ 31 %, Schmp. 156-58 °C.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,3 (3 H; d; J_{P-H}= 13 Hz; CH_3 an P); 3,8 (2 H; d; -CH_2 an C-2); 6,8 - 8,1 (m; Aromaten + H-3 + H-5). - IR (KBr): 1180 cm $^{-1}$; 1160 cm $^{-1}$ (P=O). - UV (Methanol): λ_{max}= 243 nm (ε=8100).- MS: m/e = 470,1 (M $^+$ 55 %); 354,9 (100 %), MS (hochaufgelöst): $C_{33}H_{27}OP$.

$C_{33}H_{27}OP$ (470,54) Ber. C 84,23 H 5,78 Gef. C 84,05 H 5,94

17c. 1-Methyl-2-[3-methyl-allyl]-1-oxo-2,4,6-triphenyl-λ^5-phosphacyclohexa-2,4-dien

900 mg ≙ 2,2 mmol 17a wurden 90 min. in siedendem Toluol unter Lichtausschluß und N_2-Atmosphäre erhitzt. Man erhält durch Auftrennen mit Essigester / Chloroform / Petrolether (60/70): 3/3/1 17c und 17d mit kleinerem Rf-Wert. 17b wurde nicht isoliert. Ausb. 153 mg ≙ 0,37 mmol ≙ 17 %, Schmp. 153 - 54 °C.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,05 (3 H; d; J_{P-H}= 14 Hz); 1,5 (3 H; d; J_{P-H}= 6 Hz); 3 - 3,4 (2 H; m ; $-CH_2$- an C-2); 5,3 - 5,6 (2 H; m; -HC=CH-; cis + trans Gemisch); 6,4 (1 H; d; H-3); 6,8 (1 H; d; H-5); 7,3 - 8,10 (m; Aromaten). - IR (KBr): 1180 cm^{-1} (P=O). - UV (Methanol): λ_{max}= 325 nm (ε = 7000); 233 (20900). - MS: m/e = 410,1 (M $^+$62,2 %); 356,1 (100 %).

$C_{28}H_{27}OP$ (410,22) Ber. C 81,95 H 6,58 Gef. C 81,36 H 6,51

17d. 6,9-Dimethyl-6-oxo-3,5,7-triphenyl-6-λ^5-phosphatricyclo-[3.3.1.$0^{2,7}$]-non-3-en

Darstellung wie 17c aus 17a. Ausb. 68 mg ≙ 0,16 mmol ≙ 8 %, Schmp. 201 - 202 °C.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0,7 (3 H; d; J_{H-H}= 6 Hz); 0,9 (3 H; d; J_{P-H}= 15 Hz); 2,1 - 3,6 (4 H; m); 3,9 - 4,5 (1 H; m; H-4); 6,8 - 8,0 (m; Aromaten). - IR (KBr): 1180 cm^{-1}, 1200 cm^{-1} (P=O). - UV (Methanol): λ_{max}= 258 nm (12300). - MS: m/e= 410,0 (M $^+$27 %); 166 (100 %).

$C_{28}H_{27}OP$ (410,22) Ber. C 81,95 H 6,58 Gef. C 82,05 H 6,78

18b. 4-[4-Fluorphenyl]-1-methyl-4-[3-methylallyl]-1-oxo-2,6-diphenyl-λ^5-phosphacyclohexa-2,5-dien

250 mg ≙ 0,58 mmol 18a wurden 1,5 Stunden in siedendem Toluol unter Lichtausschluß unter N_2-Atmosphäre erhitzt. Anschließend Auftrennung mit Essigester / Chloroform / Petrolether (60/70): 3/3/1. Ausb. 156 mg ≙ 0,36 mmol ≙ 62,4 %, Schmp. 154 - 55 °C.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,4 (2 H; d ; J_{P-H} = 14 Hz); 1,7 (3 H; d; J_{H-H}= 6 Hz); 2,9 (2 H; m; $-CH_2$ an C-2); 5,6 (2 H; m; -CH=CH-; cis + trans-Gemisch); 6,6 (2 H; d; J_{P-H}= 31 Hz, H-3 + H-5); 7,0 - 8,1 (m; Aromaten). - IR (KBr): 1175 cm^{-1} (P=O). - UV (Methanol): λ_{max}= 246 nm (ε= 14600). - MS: m/e= 428,3 (29 %); 105,1 (100 %).

$C_{28}H_{26}FOP$ (428,48) Ber. C 78,48 H 6,11 Gef. C 78,20 H 6,19

18d. 3-[4-Fluorphenyl]-6,8-dimethyl-6-oxo-5,7-diphenyl-6 λ^5-phosphatricyclo-[3.3.1.0 ^{2,7}]-non-3-en

Es wurden nach 6-stündigem Erhitzen von 85 mg =0,2 mmol 18a auf 140°C im NMR-Röhrchen mit Toluol-d_8 als Lösungsmittel nach anschließender Trennung über Kieselgel mit Essigester / Chloroform / Petrolether (60/70): 3/3/1 farblose Kristalle erhalten: Ausb. 61 mg ≙ 0,14 mmol ≙ 70 %, Schmp. 196 - 97 °C.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0,9 (3 H; d; J_{P-H}= 12 Hz); 1,1 (3 H; d; $J_{H-H_{vic}}$ = 12 Hz); 1,3 - 3,5 (4 H; m; H-1, H-8, H_{a+b}-9); 3,8 - 4,6 (1 H; m; H-4); 6,8 - 7,9 (m; Aromaten). - IR (KBr): 1170 cm^{-1} (P=O). - UV (Methanol): λ_{max}= 261 nm (ε= 13600). - MS: m/e = 428,1 (M^+ 15 %); 179,8 (100 %).

$C_{28}H_{26}FOP$ (428,48) Ber. C 78,48 H 6,11 Gef. C 78,60 H 6,31

19 b 4-Allyl-4-[4-fluorphenyl]-1-methyl-1-oxo-2,6-diphenyl-λ^5-phosphacyclohexa-2,4-dien

Durch 2-stündiges Refluxieren von 1 g ≙ 2,4 mmol in siedendem Toluol unter Lichtausschluß mit N_2-Atmosphäre und anschließendes Abtrennen mit Chloroform / Essigester / Aceton: 3/3/1, wurde 19b erhalten. Ausb. 285 mg ≙ 0,68 mmol ≙ 29 %, Schmp. 158 - 59 °C.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,3 (3 H; d; J_{P-H}= 14 Hz); 2,95 (2 H; d; $-CH_2-$ an C-4); 4,8 - 5,3 (2 H; m; $=CH_2$); 5,5 - 6,1 (1 H; m; =CH-); 6,5 (2 H; d; H-3 + H-5; J_{P-H}= 28 Hz); 6,9 - 7,7 (m; Aromaten). - IR (KBr): 1190 cm^{-1}, 1180 cm^{-1} (P=O). - UV (MeOH): λ_{max}= 237 nm (ε =19700). - MS: m/e= 414,0 (M$^+$ 30 %); 373 (100 %).

$C_{27}H_{24}FOP$ (414,22) Ber. C 78,28 H 5,79 Gef. C 77,86 H 5,87

19d. 3-[4-Fluorphenyl]-6-methyl-6-oxo-5,7-diphenyl-6-λ^5-phospha-tricyclo-[3.3.1.0^{2,7}]-non-3-en

Erhalten ebenso wie 19b durch Erhitzen von 1 g 19a für 4 Stunden in siedendem Toluol und ebenso Abtrennen mit Chloroform / Essigester / Aceton: 3/3/1. Farblose Kristalle aus Aceton in der Kälte. Ausb 109 mg ≙ 11 %, Schmp. 255 °C.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0,8 (3 H; d; J_{P-H}= 14 Hz); 1 - 1,6 (2H; m;); 1,7 - 2,2 (2 H; m); 2,25 - 3,15 (2 H; m); 3,6 - 4,2 (1 H; m); 6,85 - 7,82 (m ; Aromaten). - IR (KBr): 1170 cm^{-1}, 1180 cm^{-1} (P=O). - UV (MeOH): λ_{max}= 261 nm (ε = 13800). - MS: m/e = 414,3 (M$^+$ 16 %); 166 (100 %).

$C_{27}H_{24}FOP$ (414,22) Ber. C 78,28 H 5,76 Gef. C 78,49 H 5,78

20c. 2-Allyl-4-[4-methoxyphenyl]-1-methyl-1-oxo-2,6-diphenyl-λ^5-phosphacyclohexa-2,5-dien

1100 mg ≙ 2,6 mmol 20a wurden 3,5 Stunden in Toluol zum Sieden erhitzt. Sodann Trennung über Kieselgel mit Essigester / Chloroform / Aceton: 3/3/1 und Umfällen der farblosen Kristalle aus Aceton mit Petrolether (60/70). Ausb. 618 mg ≙ 1,45 mmol ≙ 56 %, Schmp. 123 - 24 °C.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,1 (3 H; d; J_{P-H}= 14 Hz); 2,8 - 3,5 (2 H; m; $-CH_2$ an C-2); 3,8 (3 H; s; $O-CH_3$); 4,8 - 5,3 (2 H; m; $=CH_2$); 5,3 - 6,0 (1 H; m; =CH-); 6,2 (1 H; d; H-3 + H-5); 6,6 - 7,8 (m; Aromaten). - IR (KBr): 1200 cm^{-1} (P=O); 1260 cm^{-1} (C-O-C). - UV (Methanol): λ_{max}= 292 nm (Schulter); 237 (ε=20800).- MS: m/e = 425,9 (M^+ 72%); 385 (100%).

$C_{28}H_{27}O_2P$ (426,23) Ber. C 78,89 H 6,23 Gef. C 78,91 H 6,33

20d. 3-[4-Methoxyphenyl]-6-methyl-6-oxo-5,7-diphenyl-6-λ^5-phospha-tricyclo-[3.3.1.0 ^{2,7}]- non-3-en

1100 mg ≙ 2,58 mmol 20a 3,5 Stunden auf 110 °C in Toluol erhitzt. Anschließende Aufarbeitung wie bei 20c. 20c kristallisiert im Kühlschrank über Nacht aus wenig Aceton aus. Ausb. 168 mg ≙ 0,39 mmol ≙ 15,2 %, Schmp. 198 - 99 °C.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,0 (3 H; d; J_{P-H}= 14 Hz); 1,3 - 3,55 (5 H; m); 3,8 (3 H; s; $O-CH_3$); 4,2 - 4,45 (1 H; m); 6,9 - 7,9 (m; Aromaten). - IR (KBr): 1180 cm^{-1} (P=O). - UV (Methanol): λ_{max}= 266 nm (ε= 18600). - MS: m/e = 426,1 (M^+ 22 %); 260,1 (100 %).

$C_{28}H_{27}O_2P$ (426,23) Ber. C 78,89 H 6,33 Gef. C 79,12 H 6,38

21b. 4-Allyl-4-[4-trifluormethyl -phenyl]-1-oxo-1-methyl-2,6-diphenyl λ^5-phosphacyclohexa-2,5-dien

343 mg ≙ o,74 mmol 21a wurden 3 Stunden bei 110 °C in siedendem Toluol erhitzt. Anschließend Abtrennung der Umlagerungsprodukte mit Chloroform / Aceton / Benzol / Petrolether (60/70): 3/1/1/2. Unterhalb des Ausgangsprodukts schmale, gelblich gefärbte Zone, wahrscheinlich 21c, das nicht identifiziert wurde. Aus der Zone mit etwas kleinerem R_f-Wert konnte nach Eluieren durch Versetzen mit Aceton / Petrolether 21b gewonnen werden. Ausb. 81 mg ≙ 0,17 mmol ≙ 23 %, Schmp. 166 - 67°C.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ = 1,4 (3 H; d; J_{P-H}= 13 Hz); 3,1 (2 H; d; $-CH_2$ an C-4; $J_{H-H_{vic}}$ = 7 Hz); 4,9 - 5,35 (2 H; m; $=CH_2$); 5,5 - 6,15 (1 H; m; =CH-); 6,5 (2 H; d; H-3 + H-5; J_{P-H}= 29 Hz); 7,2 - 8,0 (m; Aromaten). - IR (KBr): 1170 cm $^{-1}$ (P=O); 1330 cm $^{-1}$ (C-F). - UV (Methanol): λ_{max}= 312 nm (Schulter); 246 (ε = 19300).
MS: m/e = 464,0 (M^+ 53 %); 105 (100 %).

$C_{28}H_{24}F_3OP$ (464,47) Ber. C 72,4 H 5,2 Gef. C 72,6 H 5,27

21d. 3-[4-Trifluormethyl-phenyl] -6-methyl-6-oxo-5,7-diphenyl-6-λ^5-phoaphatricyclo-[3 3.1 0 ^{2,7}]non-3-en

Darstellung und Aufarbeitung wie 21b: farblose Kristalle. Ausb. Aus 650 mg ≙ 1,4 mmol 21a nach 4 Stunden Erhitzen 160 mg ≙ 0,344 mmol ≙ 24,5 %. Schmp. 237 - 38 °C.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,0 (2 H; d; J_{P-H}= 13 Hz); 1,2 - 3,35 (5 H; m); 4,0 - 4,6 (1 H; m; H-4); 7,1 - 8,1 (m; Aromaten). - IR (KBr): 1330 cm $^{-1}$ (C-F); 1170 cm $^{-1}$ (P=O). - UV (Methanol): λ_{max}= 269 nm

(ε = 26900). - MS: m/e = 464,3 (M^+ 14 %), 166,1 (100 %).

$C_{28}H_{24}F_3OP$ (464,47) Ber. C 72,4 H 5,2 Gef. C 72,47 H 5,35

22b. 4-Allyl-1-[2-methyl-4-nitrophenyl]-1-oxo-2,4,6-triphenyl-λ^5-phosphacyclohexa-2,5-dien

900 mg $\hat{=}$ 1,74 mmol 22a wurden 2 Stunden im verdunkelten Kölbchen in siedendem Toluol unter N_2 erhitzt. Laufend wurde die Reaktion dünnschichtchromatographisch verfolgt. Unterhalb der Zone des Ausgangsprodukts wurden auf der DC-Platte zwei neu entstehende Zonen sichtbar, die gut mit Benzol / Petrolether (60/70) / Aceton 1/2/1 getrennt werden konnten. Weiteres Reinigen erfolgte durch Umkristallisieren aus Aceton. Farblose Kristalle. Ausb. 362 mg $\hat{=}$ 0,7 mmol 22b $\hat{=}$ 40 %, Schmp. 163 - 64 °C.

^{1}H-NMR (Benzol-d_6): δ = 2,2 (3 H; s; CH_3 am Arylring); 2,7 (2 H; d; $-CH_2$ an C-4; J_{H-H}= 7 Hz); 4,7 - 5,2 (2 H; m; $=CH_2$); 5,6 - 6,3 (1 H; m; -CH=); 6,7 (2 H; d; H-3 + H-5; J_{P-H}= 28 Hz); 6,9 - 8,3 (m; Aromaten). - IR (KBr): 1180 cm^{-1} (P=O). - UV (Methanol): λ_{max}= 254 nm (ε = 27300). - MS: m/e = 516,8 (M^+ 42 %); 105 (100 %).

$C_{33}H_{28}NO_3P$ (517,55) Ber. C 76,58 H 5,45 N 2,71
Gef. C 76,55 H 5,26 N 2,90

22c. 2-Allyl-1-[2-methyl-4-nitrophenyl]-1-oxo-2,4,6-triphenyl-λ^5-phosphacyclohexa-2,4-dien

Darstellung: Gleichzeitig mit 22b. Reinigung durch Ausfällen aus Aceton mit Petrolether. Blaßgelbe Kristalle. Ausb. an 22c: 312 mg ≙ 0,6 mmol ≙ 34,6 %, Schmp. 161 - 62 °C.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2,1 (3 H; s; Methyl am Arylring); 3,2 - 4,1 (2 H; m; $-CH_2-$ an C-2); 5,1 - 5,6 (2 H; m; $=CH_2$); 5,7 - 6,4 (1 H; m; -HC=); 6,7 (H-3 + H-5; d d; J_{P-H}= 21 Hz; J_{A-X}= 2 Hz); 7,4 - 8,3 (m; Aromaten). - IR (KBr): 1200 cm^{-1} (P=O). - UV (Methanol): λ_{max}= 331 nm (Schulter); 244 (ε = 11570). - MS: m/e = 516,9 (M^+ 11 %); 105 (100 %).

$C_{33}H_{28}NO_3P$ (517,55) Ber. C 76,58 H 5,45 N 2,71
Gef. C 76,78 H 5,70 N 2,93

22d. 6-[2-Methyl-4-nitrophenyl]-6-oxo-3,5,7-triphenyl-6λ^5-phosphatricyclo-[3.3.1.0^{2,7}]-non-3-en

300 mg 22b und 22c ≙ 0,58 mmol wurden 3 Stunden in Xylol auf 136 °C unter Licht- und Luftausschluß zum Sieden erhitzt. Anschließend Aufarbeitung ebenso wie bei 22b und 22c mit Kieselgelplatten und Aceton / Petrolether (60/70) / Benzol: 1/2/1. Unterhalb 22b und 22c taucht die Zone von 22d auf. Man erhält farblose Kristalle, die aus Aceton / Petrolether umgefällt wurden. Ausb. 78 mg 22d ≙ 0,15 mmol ≙ 26 %, Schmp. 197 - 98 °C.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,8 (s; CH_3 an Arylring); 0,8 - 3,5 (m; aliphatische Protonen); 6,6 - 6,8 (m; Aromaten). - IR (KBr): 1180 cm^{-1} (P=O). - UV (Methanol): λ_{max} = 264 nm (ε = 15200). -

MS: m/e = 517,0 (M^+ 13 %); 166 (100 %).

$C_{33}H_{28}NO_3P$ (517,55) Ber. C 76,58 H 5,45 N 2,71
Gef. C 76,30 H 5,80 N 2,84

23b. 4-Allyl-4-benzyl-1-[2-methyl-4-nitrophenyl]-1-oxo-2,6-diphenyl-λ^5-phosphacyclohexa-2,5-dien

900 mg ≙ 1,7 mmol 23a wurden 90 min lang in siedendem Toluol unter Licht- und Luftausschluß erhitzt. Anschließendes Abtrennen des umgelagerten Produktes erfolgte mit Aceton / Petrolether (60/70) / Benzol: 1/2/1 als Laufmittelgemisch. Das Produkt kristallisiert aus wenig Aceton in der Kälte aus. Ausb. 650 mg ≙ 1,7 mmol ≙ 72 %, Schmp. 195 - 96 °C.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2,1 (3 H; s; CH_3 an Arylring); 2,8 (2 H; d; $-CH_2-$ an C-4; J_{H-H} = 7 Hz); 3,3 (2 H; s; $-CH_2-O$); 5,1 - 5,6 (2 H; m; $=CH_2$); 5,9 - 6,5 (1 H; m; -CH=); 7,1 (d; H-3 + H-5; J_{P-H} = 3 Hz); 6,7 - 7,9 (m; Aromaten). - IR (KBr): 1175 cm^{-1} (P=O)..UV)Methanol): λ_{max} = 254 nm (ε = 21800). - MS: m/e = 531,1 (M^+ 23 %); 490,1 (100 %).

$C_{34}H_{30}NO_3P$ (531,36) Ber. C 76,82 H 5,68 N 2,63
Gef. C 76,94 H 5,60 N 2,87

24b. 4-Allyl-4-t-butyl-1-[2-methyl-4-nitrophenyl]-1-oxo-2,6-diphenyl-λ^5-phosphacyclohexa-2,5-dien

Erhalten durch 2,5 Stunden Erhitzen von 150 mg ≙ 0,3 mmol 24a in siedendem Toluol unter Licht- und Luftausschluß. Ausb. 52 mg ≙ 0,1 mmol ≙ 35 %, Schmp. 146 °C

^{1}H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1,2 (9 H; s; t-Butyl); 2,35 (3 H; s; CH_3 an Arylring); 2,6 (2 H; d; J_{P-H}= 8 Hz; $-CH_2$' an C-4); 4,9 - 5,3 (2 H; m; $=CH_2$); 5,7 - 6,15 (1 H; m; =CH-); 6,9 (2 H; d; J_{P-H}= 30 Hz; H-3 + H-5); 7,15 - 8 (m; Aromaten). - IR (KBr): 1180 cm^{-1} (P=O). - UV (Methanol): λ_{max}= 254 nm (ε = 21000). - MS: m/e = 497,3 (M^+ 38,8 %); 456,2 (100 %).

$C_{31}H_{32}NO_3P$ (497,56) Ber. C 74,83 H 6,48 N 2,81 Gef. C 74,93 H 5,74 N 3,04

Literaturverzeichnis

1. A. Hettche, Dissertation, Universität Marburg, 1971;
   A. Hettche und K. Dimroth, Tetrahedron Letters, 1045 (1972)
2. M. Constenla und K. Dimroth, Chem. Ber. 107, 3501 (1974)
3. O. Schaffer und K. Dimroth, Angew. Chem. 87, 136 (1975)
4. R. B. Woodward und R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 87, 2511 (1965)
5. O. Schaffer, W. Seifert und K. Dimroth, Angew. Chem. 88, 229 (1976)
6. H.Greuter und H. Schmid, Helv. chim. Acta 55, 2382 (1972)
7. K. Schmid u. H. Schmid, Helv. chim. Acta 35, 1879 (1952)
8. K. Schmid u. H. Schmid, Helv. chim. Acta 36, 489 (1953)
9. C. D. Hurd u. L. Schmerling, J. Amer. chem. Soc 59, 107 (1937)
10. F. Kalberer u. H. Schmid, Helv.chim. Acta 40, 13 (1957)
11. H. L. Goering u. R. R. Jacobsen, J. Amer. chem. Soc. 80, 3277 (1958)
12. H. Hansen u. H. Schmid, Chimia 24, 89 (1970)
13. I. Iwai u. J. Ide, Chem. Pharmac. Bull (Japan) 10, 926 (1962) und 11, 1042 (1963)
    B. S. Thyagarajan, K. K. Balasubramanian u. R. Bhima Rao, Tetrahedron 23, 1893 (1967)
14. J. Zsindley u. H. Schmid, Helv. chim. Acta 51, 1510 (1968)
15. O. Schaffer u. K. Dimroth, unveröffentlicht
16. O. Schaffer u. K. Dimroth, Angew Chem. 84, 1146 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 1096 (1972)
17. P. Kieselack u. K. Dimroth, Angew. Chem. 86, 129 (1974)
18. K. Schwetlick, Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin (1971) 94

19. R. Huisgen, J. Amer. chem. Soc. 90, 5342 (1968)

20. J. Sauer, Angew. Chem. 79, 76 (1967)

21. K. Schwetlick, Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin (1971) 111

22. W. Schäfer, A. Schweig, K. Dimroth, H. Kanter, J. Amer. chem. Soc. 98, 4410 (1976)

23. a) Dr. U. Pintschovius, Farbwerke Hoechst, Ffm-Hoechst, persönliche Mitteilung

b) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band VII, 1, S. 293

c) A. Sonn u. E. Müller, Chem. Ber. 52, 1929 (1919)

24. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band VII, 1, S. 301

25. R. Müller, Dissertation, Universität Marburg/Lahn, (1973)
Chr. Reichardt u. R. Müller, Liebigs Annalen der Chemie, 1953 (1976)

26. Organic Syntheses I, 79 (1944)

27. Organic Syntheses V, 1135 (1973)

28. J. P. Stephan u. R. Lombard, Bull. Soc. chim. France 1458 (1958)

29. H. Kanter, W. Mack u. K. Dimroth, Chem. Ber. 110, 395 (1977)

30. R. Wizinger, S.Losinger u. P. Ulrich, Helv. chim. Acta 39, 5 (1956)

31. H. Kanter, Dissertation, Universität Marburg/Lahn (1974)

32. W. W. Mezheritzky u. D. N. Dorofeenko, Zh. Org. Khim 3, 1533 (1967); Chem. Abstr. 68821c (1968)

33. H. H. Pohl, Dissertation, Universität Marburg/Lahn (1974)
H. H. Pohl u. K. Dimroth, Chem. Ber. 108, 1384 (1975)

34. K. Wolff, Dissertation, Universität Marburg/Lahn (1961)

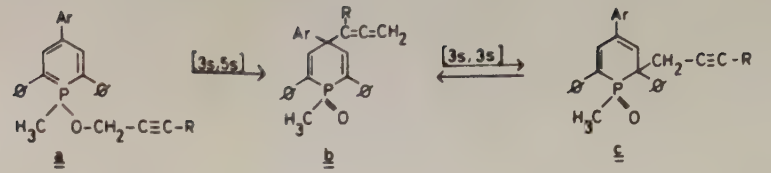
35. H. J. Dauben, J. Org. Chem. 25, 1442, (1960)

36. G. Märkl, F. Lieb u. A. Merz, Angew. Chem. 79, 947 (1967)

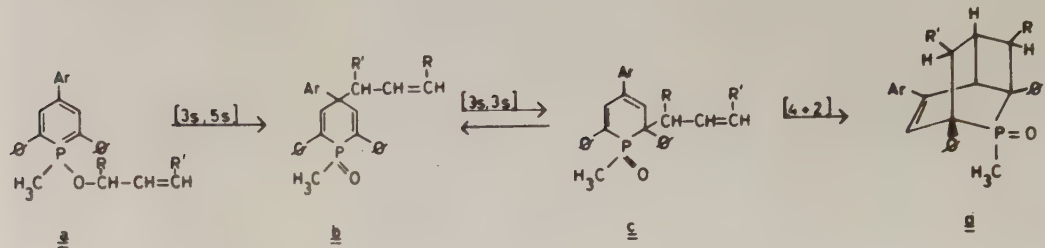
37. W. Schäfer, Dissertation, Universität Marburg/Lahn (1972)

W. Schäfer u. K. Dimroth, Tetrahedron Letters 843 (1972)

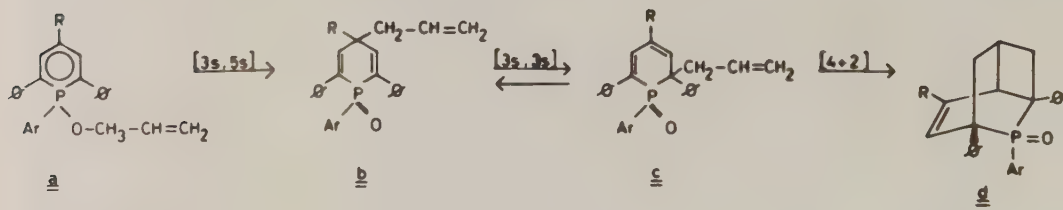
38. Chr. Reichardt, Angew. Chem. 77, 30 (1965)



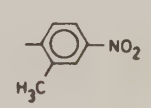
	14	15	16
R	H	H	Ø
Ar	Ø	p-Ø-F	Ø



	17	18	19	20	21
Ar	Ø	p-Ø-F	p-Ø-F	p-Ø-OCH_3	p-Ø-CF_3
R	H	CH_3	H	H	H
R'	CH_3	H	H	H	H



	22	23	24
R	Ø	Ø-CH_2-	^{t}-C_4H_9



Lebenslauf

29. 01. 1950	Geboren in Wehrshausen, Krs. Marburg, als vierter Sohn des Landwirts Hans Weiershäuser und seiner Ehefrau Barbara, geb. Will.
Ostern 1956	Besuch der Volksschule in Wehrshausen / Krs. Marburg.
Ostern 1961	Besuch der Martin-Luther-Schule, Gymnasium für Jungen, in Marburg.
09.06.1969	Mündliche Reifeprüfung
Juli 1969 - Okt. 1970	Wehrdienst in der Bundeswehr
Ab WS 1970/71	Beginn des Chemiestudiums an der Philipps-Universität in Marburg
April 1973	Vordiplom
Mai 1975	Mündliche Diplomprüfung, anschließend Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr. K. Dimroth am FB Chemie.
März 1976 - Dezember 1977	Anfertigung der vorliegenden Arbeit unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. Dimroth
WS 1975/76	Studentische Hilfskraft am FB Chemie

Seit April 1976 wissenschaftliche Hilfskraft